

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Láminas y membranas de cambio iónico a base de celulosa
injertada con polímeros acrílicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Miguel A. Dominguez Reboiras

Madrid, 2015

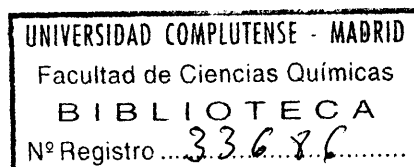
Láminas y membranas de cambio iónico a base de celulosa injertada con polímeros acrílicos

memoria que presenta

MIGUEL-A. DOMINGUEZ REBOIRAS

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS



Instituto de Plásticos y Caucho
Patronato Juan de la Cierva (C. S. I. C.)
MADRID-1971

Los trabajos correspondientes a ésta Memoria han sido realizados en el Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato "Juan de la Cierva", Sección Físico-química de Polímeros, bajo la dirección conjunta del Dr. E. Riande García, Investigador Científico de dicha Sección, y del Dr. G. Martín Guzmán, primero jefe de la citada Sección y en la actualidad catedrático de Físico-química de la ETS de Ingenieros Industriales de Tarrasa. Deseo expresar a ambos mi gratitud por su constante ayuda y permanente magisterio.

Quiero agradecer también a la Asociación de Investigación Técnica de la Industria Papelera Española y a la Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación las becas concedidas durante los cursos 1967-68 y 1968-69, 1969-70 respectivamente, gracias a las cuales ha sido posible la realización de este trabajo.

Madrid, abril de 1.971

... a mis padres y a Mary-Carmen.

I N D I C E

	<u>Páginas</u>
INTRODUCCION	
I. PREPARACION DE LAMINAS A PARTIR DE PASTAS CELULOSICAS INJERTADAS	1
a) Preparación de las pastas	9
b) Estudio de las variables de reacción	18
c) Refino de pastas celulósicas injerta- das y formación de hojas	30
d) Medida de las características mecá- nicas	40
e) Reticulación con isocianatos	60
II. REACCIONES DE INJERTO DIRECTAS EN LAMI- NAS CELULOSICAS	70
a) Preparación de los injertos	70
b) Estudio de las características mecá- nicas	72
III. DEGRADACION DE LAS LAMINAS INJERTADAS POR ATAQUE DE MICRO-ORGANISMOS	82
IV. PREPARACION DE MEMBRANAS DE CAMBIO IONICO	91
a) Membranas de cambio iónico fuertes	101

	<u>Páginas</u>
b) Membranas de cambio iónico débiles	106
V. POTENCIALES DE MEMBRANA	109
1. <u>Métodos experimentales</u>	117
a) Medida de potenciales	117
b) Preparación de electrodos	121
c) Potenciales experimentales	125
2. <u>Métodos teóricos</u>	131
a) Teoría de Teorell-Meyer-Sievers	131
b) Termodinámica de procesos irreversibles aplicada a potenciales de membrana	145
VI. APLICACION DE LA TEORIA TMS A LAS MEMBRANAS CELULOSICAS	157
a) Análisis de la fase de membrana	162
b) Actividad de los iones en la fase de membrana	170
c) Análisis de potenciales	175
VII. APLICACION DE LAS ECUACIONES OBTENIDAS MEDIANTE LA TERMODINAMICA DE PROCESOS IRREVERSIBLES A MEMBRANAS CELULOSICAS	183
1.- <u>Electro-ósmosis</u>	186
a) Métodos de medida	191
b) Números de transporte de agua	202
c) Potenciales electro-osmóticos	216

	<u>Páginas</u>
2. <u>Números de transporte de contra-iones</u>	222
a) Métodos de medida	223
b) Números de transporte reales y aparentes	232
3. <u>Potenciales teóricos y experimentales</u>	241
RESUMEN Y CONCLUSIONES	254
BIBLIOGRAFIA	262

I N T R O D U C C I O N

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante en la naturaleza, constituyendo el componente fundamental de la pared celular de los vegetales, pudiéndose observar casi pura (95%) en algunas plantas como algodón, ramio y lino. La madera contiene alrededor del 50% de celulosa; la paja de cereales está integrada por esta sustancia en un 40%.

Es sabido que la celulosa tiene propiedades naturales extraordinarias. Su elevado carácter hidrofílico suministra confortables tejidos y materiales absorbentes. Su capacidad para formar estructuras fibrilares permite obtener esos productos admirables que son el papel y el cartón. Estas peculiares propiedades de la celulosa y su amplia difusión en la naturaleza, han hecho que esta sus-

tancia, bajo las múltiples formas en que se presenta, desempeñara un importantísimo papel en el progreso de la Humanidad.

Pero el enorme desarrollo experimentado en los últimos años por la industria de los materiales basados en polímeros sintéticos, ha relegado a un lugar secundario la importancia de la celulosa en algunos de sus campos de aplicación clásicos. Sin embargo, ésto ha llevado aparejado la utilización de la celulosa combinada con éstos materiales poliméricos para aprovechar así las excelentes propiedades de ésta, ampliando de esta forma el campo de sus aplicaciones.

Hoy son de sobra conocidos los tratamientos superficiales de "recubrimiento" o "impregnación" de la celulosa con una serie de sustancias. Ejemplos de estos los tenemos en el recubrimiento de celulosa con polietileno y ceras, mezcla de celulosa con fibras artificiales, su empleo como relleno y sustrato en la fabricación de reforzados plásticos con fibra de vidrio, etc.

En este tipo de aplicaciones, la celulosa actúa como material base o portador, implicando fundamentalmente una unión física de los materiales con el sustrato celulósico.

El papel y otras formas de láminas celulósicas suministran excelentes y baratas superficies para ciertos procesos industriales, en particular procesos de separación para el tratamiento de aguas, eliminación de residuos, etc.

Aparte de sus aplicaciones convencionales en filtración, las superficies celulósicas ofrecen grandes posibilidades para obtener, mediante tratamiento adecuado, superficies cambiadores de ion con grandes posibilidades industriales. Procesos de separación en el tratamiento de aguas salobres por electrodialisis son posibles gracias a nuevos tipos de membranas celulósicas. Estos procesos implican en general, una transformación química en la estructura celulósica.

En la presente Memoria trataremos de la obtención de materiales celulósicos nuevos que representan entidades macromoleculares químicamente distintas y de una superior jerarquía a simples mezclas físicas o a materiales ligeramente tratados con reactivos químicos. Específicamente, se trata de obtener estructuras macromoleculares, con base en un material celulósico, que lleven unidas por enlace químico otras macromoléculas de muy diferente naturaleza química, capaces de compartir y originar nuevas y variadas propiedades a las estructuras celulósicas que han servido de base para su creación.

La obtención de estas sustancias es hoy factible merced a los progresos experimentados en el campo de la química orgánica preparativa, ampliando de esta forma notablemente la esfera de aplicación de estos materiales.

El proceso fundamental inicial que hemos utilizado está basado en las reacciones de injerto entre una espina dorsal formada por cadenas de celulosa y una serie de monómeros acrílicos cuya polimerización, a través de los grupos hidroxilo de la celulosa, conduce a la formación de ramas de alto peso molecular unidas por enlaces covalentes a la estructura celulósica base, y de naturaleza química ampliamente distinta. Basándonos en este tipo de reacciones sobre celulosa hemos obtenido, con monómeros adecuados, pastas de celulosa modificada, que son verdaderos copolímeros de injerto, a partir de los cuales se han preparado láminas de papel de características físicas y propiedades distintas a las obtenidas con celulosa pura.

Utilizando los mismos métodos ha sido posible también la preparación de superficies celulósicas modificadas por injerto directo sobre lámina de papel ya formada, y el estudio de las características de estos.

Con una selección adecuada de las ramas laterales de tipo acrílico injertadas sobre láminas de papel especial, se ha llevado a cabo la posterior introducción de grupos ionizables, capaces de impartir a dichas láminas propiedades cambiadoras de ión. Este capítulo constituye un apartado muy interesante, dentro del campo de modificaciones de la estructura celulósica, ya que es un aspecto poco co-

nocido del mismo. El estudio de las propiedades electroquímicas de éstas membranas, que se incluyen en la presente Memoria, muestra las grandes posibilidades que en el campo de los procesos de separación en general y de la electrodialisis en particular, tienen este tipo de membranas celulósicas.

De esta forma, la celulosa modificada químicamente por copolimerización con monómeros vinílicos se incorpora al gran número de sustancias que se utilizan hoy para la separación de membranas de cambio iónico, bien con vistas a su utilización en procesos de separación industriales específicos, o con el fin de obtener modelos de membranas que reproduzcan los fenómenos de transporte a que dan lugar las membranas biológicas naturales, y conocer así mejor el comportamiento de éstas.

La preparación de membranas de cambio iónico por una serie muy diversa de procedimientos se viene realizando desde hace tan sólo unas décadas aunque el interés despertado desde entonces ha sido extraordinario en los campos de la física, fisiología, biología y química industrial. Paradójicamente, las teorías que trantan de explicar el comportamiento de éstas membranas son más antiguas que ellas mismas ya que se habían desarrollado para explicar los potenciales de membrana experimentales de membranas

fisiológicas naturales y de colodión. Posteriormente se vió que estas teorías se podían aplicar también a membranas de cambio iónico sintéticas.

El extraordinario interés despertado por las membranas de cambio iónico se debe a sus excepcionales propiedades electroquímicas por cuyo motivo se ha intentado repetidas veces utilizar éstas como modelos de membranas biológicas, si bien los resultados obtenidos en principio en tal sentido, no se pueden considerar lo positivos que fuera de desear, es evidente que el estudio del comportamiento de las membranas de cambio iónico sintéticas contribuirán de forma muy positiva al esclarecimiento de los fenómenos de transporte que tienen lugar a través de membranas naturales de configuración mucho más compleja.

Al lado del enorme interés despertado en el campo de la biología por las membranas, éstas han recibido considerable atención también por parte de la industria química ya que las propiedades que tienen aquellas hacen concebir esperanzas de que sean los materiales más adecuados para la solución satisfactoria de una serie de problemas de separación y purificación de diversos tipos de sustancias, separaciones que se pueden llevar a cabo mediante el uso de éstas membranas cambiadoras.

Para la caracterización de las membranas de cambio

iónico objeto de nuestro estudio, se han medido los "potenciales de membrana" a que dan lugar éstas cuando separan disoluciones del mismo electrólito a distintas concentraciones y los valores obtenidos se han comparado con los calculados mediante la aplicación de las teorías de potenciales actualmente existentes. Para la aplicación de dichas teorías, es necesario el conocimiento de una serie de parámetros característicos de las membranas, por lo que, previamente, se han obtenido estos experimentalmente contriuyendo así al estudio y conocimiento de las propiedades electroquímicas del nuevo tipo de membranas de cambio iónico a base de celulosa injertada.

I. PREPARACION DE LAMINAS A PARTIR DE PASTAS CELULOSICAS INJERTADAS.

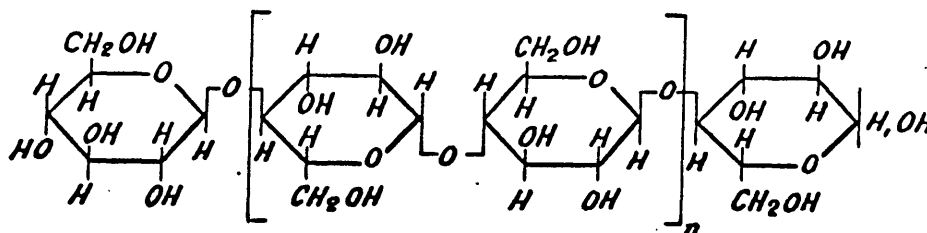
Durante los últimos años han despertado un enorme interés las reacciones de injerto. Una reacción de injerto consiste, fundamentalmente, en crear centros activos en una matriz polimérica denominada substrato, capaces de adicionar unidades monoméricas de la misma o diferente naturaleza que las que componen el substrato.

La primera indicación de que una molécula de polímero en presencia de radicales podía incrementar su peso molecular, fué obtenida por Houtz y Adkins (27) quienes polimerizaron estireno en presencia de poliestireno, obteniendo un producto de mayor peso molecular. Flory (3) sugirió que este fenómeno era debido a una reacción de transferencia de cadena y poco después Mayo (4) estableció una relación cuantitativa.

En los últimos años se han estudiado un sin fin de métodos de polimerización que no consideramos necesario enumerar aquí, pero si diremos que muchos de ellos, desarrollados inicialmente para polímeros sintéticos, se han aplicado en los últimos tiempos con éxito a la celulosa y derivados.

La celulosa es un polímero especial comparado con otros

altos polímeros, ya que contiene muchos grupos hidroxilo, primarios y secundarios, en su estructura. Consiste en largas cadenas no ramificadas, constituidas por secuencias de residuos de glucosa anhidra en las que las unidades de glucosa están presentes en forma de glucopiranososa y los átomos de carbono situados en posición 1-4, están unidos a través de un puente de éter.



Como es de prever, no todos los procedimientos utilizados tienen el mismo éxito por lo que nos parece conveniente revisar con brevedad algunos de los casos más representativos, si bien antes creemos necesario indicar que los trata-

mientos físicos condicionan la mayoría de las veces, el éxito de una reacción (5). Hasta principios de la pasada década no se intuyó que el hinchamiento es un importante factor en las reacciones de injerto de la celulosa, para que el sistema sea accesible al monómero y pueda verificarse la reacción de injerto.

Aunque la celulosa se hincha espontáneamente en la mayoría de los líquidos orgánicos, puede hacerse accesible al monómero hinchándola en agua, cambiando el agua por alcohol-agua progresivamente más rico en alcohol y, por último, cambiando el alcohol por el monómero.

Como consecuencia del hinchamiento aparece otro factor que a veces es determinante en estos experimentos: la difusión. No ha sido posible estudiarla sistemáticamente pero hay indicios de que es controlante en la velocidad de reacción; la composición de la fibra o del film cambian gradualmente a medida que transcurre el injerto y la solubilidad del injerto también cambiará. Desde este punto de vista sería preferible realizar estas reacciones en disolución pero no siempre es posible.

Los diferentes procedimientos que dan origen a reacciones de injerto se pueden clasificar en tres grandes grupos: vía radical, vía iónica y condensación.

Reacciones de injerto por vía radical

El mecanismo de tipo radical puede ser de muy distinta índole, siendo lo más corriente el que la reacción de injerto se verifique por medio de más de un mecanismo de tipo radical. Dentro de estos podemos distinguir:

1) Interacción con sistema redox.- Un ejemplo muy conocido de oxidación-reducción es el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Los iones ferrosos se absorben en la celulosa cuando esta se sumerge en una solución de sal ferrosa probablemente por formación de complejos de coordinación (6), y pueden actuar como catalizadores para el injerto si la celulosa se hace reaccionar con H_2O_2 y un monómero vinílico.

Otro procedimiento muy utilizado, que queremos encuadrar dentro de este mismo grupo de reacciones, consiste en emplear persulfato o periodato como agente oxidante formándose radicales en la estructura celulósica por sustracción de átomos de hidrógeno que, en contacto con monómeros adecuados, actúan como centros iniciadores.

Un procedimiento muy efectivo está basado en la utilización de sales de la (IV) que poseen un carácter fuertemente oxidante. Este procedimiento, de uso relativamente reciente (9, 10) es muy efectivo y tiene la gran ventaja de que la formación de homopolímero es prácticamente nula. Más adelante

nos ocuparemos ampliamente del mismo.

2) Injerto con transferencia de cadena.- Se basa esta en la acción que un iniciador R ejerce sobre una matriz celulósica $R-CH_2-OH$, creando sobre este un centro activo que da lugar al crecimiento de una rama lateral polimérica de distinta naturaleza a la celulosa si la reacción tiene lugar en presencia del monómero vinílico $CH_2=CHY$.

Tiene el inconveniente de que se forma una gran cantidad de homopolímero por lo que la eficiencia de la reacción en sí es muy baja.

3) Iniciación en radicales producidos en sustituyentes.- Consiste este procedimiento en la introducción de sustituyentes con grupos funcionales potencialmente reactivos que pueden romperse en presencia de activadores redox y pueden adicionar unidades monoméricas en los centros activos creados.

Uno de los procedimientos consiste en la formación de derivados de diazonio que al descomponerse forman radicales capaces de iniciar polimerización. Otro procedimiento, mediante el cual se logran altos porcentajes de injerto, consiste en la introducción de grupos alilo. La reacción de alilación se lleva a cabo en celulosa mercerizada, utilizando como agente alilante halogenuro de alilo.

4) Injertos por radiación.- Las radiaciones pueden ser de alta o baja frecuencia (rayos gamma o ultravioleta, respectivamente).

Las primeras son de uso todavía muy reciente ya que se consideraba que las radiaciones de alta frecuencia degradaban en gran proporción la celulosa, no lográndose cantidades apreciables de injerto. Sin embargo hoy se sabe que este procedimiento es adecuado para obtener polímeros de injerto de celulosa si se trabaja en condiciones adecuadas, siendo imprescindible un pre-hinchamiento del sustrato celulósico.

Cuando se utilizan radiaciones de baja frecuencia de longitud de onda de 2.000 - 3.000 Å, la reacción de injerto se efectúa en presencia de un fotosensibilizador siendo el más usado el ácido antraceno 2-7 disulfónico. La reacción, parece ser, se basa en la abstracción de un átomo de hidrógeno del sustrato celulósico por molécula de colorante fotoexcitado.

Reacciones de injerto por vía iónica

Mientras los métodos de polimerización por vía radical, se han utilizado extensivamente en el pasado para injertar cadenas poliméricas en celulosa, las técnicas por vía iónica se han comenzado a utilizar en fecha reciente.

Se sabe desde hace tiempo que, las cetonas, ésteres, nitrilos, etc., sufren en presencia de catalizadores básicos, reacciones de adición con compuestos que contienen átomos de

hidrógeno activos. Esta adición, conocida como reacción de Michael, es la reacción básica en la cianoacetilación de la celulosa en presencia de una disolución diluída de hidróxido sódico. Bajo estas condiciones, el acrilonitrilo, polimeriza aniómicamente, por lo cual no sólo ocurre sustitución monomolecular en esta reacción de cianoetilación. Se han utilizado derivados alcóxidos de sustratos polihidroxílicos, para iniciar la polimerización de injerto en disolventes adecuados, tales como tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, amoníaco líquido, etc. De esta forma se injerta acrilonitrilo, acetato de vinilo, estireno, butirato de vinilo, acrilato de metilo, en celulosa, algodón, algodón polivinílico, almidón y sus respectivos ésteres (11). El injerto es iniciado, con toda seguridad, aniómicamente.

Métodos de condensación y adición

Como ejemplos de reacción de injerto por adición, citemos la copolimerización de propiolactona con celulosa y el injerto de caprolactama a celulosa. Para realizar esta última, Rogovin y colaboradores (12) partieron de carboximetilcelulosa, la cual transformaron a cloruro de ácido por reacción con cloruro de tionilo. Reaccionando el cloruro de ácido así formado con caprolactama, en presencia de álcali, se obtiene un copolímero de injerto cuyas cadenas laterales tie-

nen un grado de polimerización que varía entre 5 y 8.

Una vez realizada la reacción de injerto por cualquiera de los procedimientos anteriormente indicados, se procede a la separación del copolímero extrayendo el homopolímero formado mediante un disolvente adecuado.

Es necesario hacer notar, sin embargo, que no es suficiente extraer el material celulósico tratado, con un disolvente del homopolímero y después comprobar la disminución de peso de dicho material, ya que es muy difícil separar todo el homopolímero por simple extracción. Sin embargo se puede disolver el copolímero de injerto en un líquido que sea disolvente para ambos polímeros. La precipitación subsiguiente revelará la presencia de injerto si el comportamiento es distinto al de una disolución que contiene la mezcla física de los polímeros (13).

Una demostración de esto se puede llevar a cabo injertando acetato de vinilo en celulosa, e hidrolizando después, se obtiene un copolímero de injerto de polialcohol vinílico soluble en cadoxeno (complejo de cadmio en medio básico), disolvente de la celulosa. Si se neutraliza la disolución de copolímero, la celulosa precipita, pero no así el polialcohol no unido químicamente a la celulosa, que es soluble en este medio; en estas condiciones no se detecta la existencia de polialcohol en disolución, lo que demuestra que está

totalmente injertado.

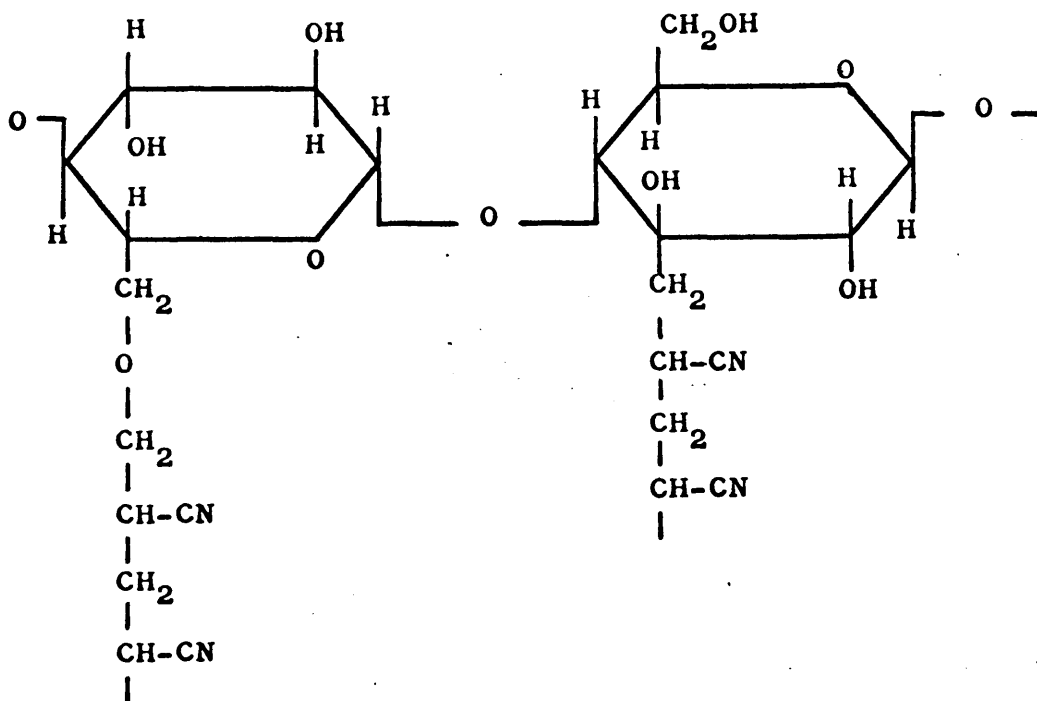
El porcentaje de injerto se expresa como:

$$\frac{\text{peso de la mezcla extraída} - \text{peso del sustrato}}{\text{peso del sustrato}} \times 100 \quad [1]$$

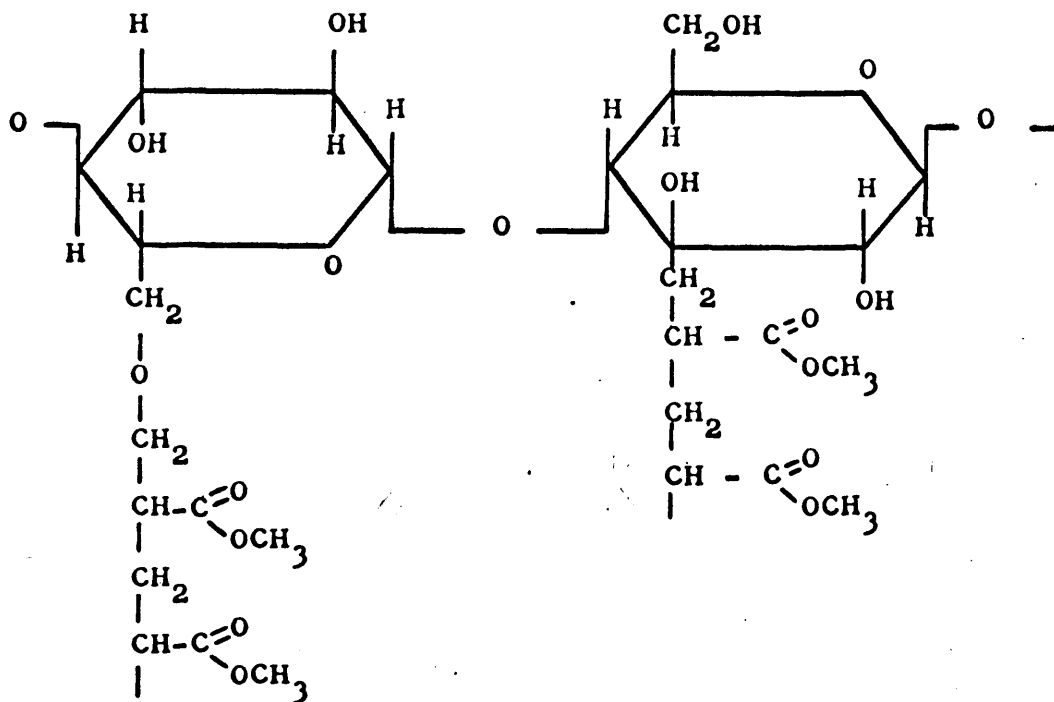
a) Preparación de las pastas

Cualquiera de los métodos indicados anteriormente para la obtención de copolímeros de injerto son aplicables para la obtención de celulosa modificada. De todos ellos, se ha elegido el procedimiento basado en la acción oxidante del sistema redox Ce (IV)/Ce (III), para la obtención de copolímeros de injerto de celulosa con diferentes monómeros vinílicos y esta celulosa así modificada ha servido como base para la obtención de láminas.

Las láminas así obtenidas son pues preparadas a partir de materiales celulósicos realmente nuevos ya que las pastas de partida son materiales a base de macromoléculas químicamente distintas a las empleadas en la preparación de papeles normales. Además, los productos así obtenidos distan mucho de ser los de sobra conocidos actualmente, preparados a base de tratamientos enteramente físicos. Como ilustración de lo anteriormente dicho, indicamos la estructura de alguno de los copolímeros de injerto preparados.

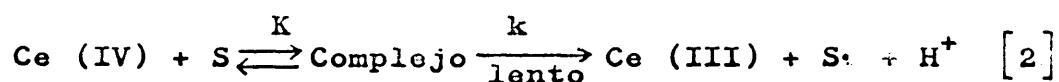


Copolímero de injerto celulosa-acrilonitrilo

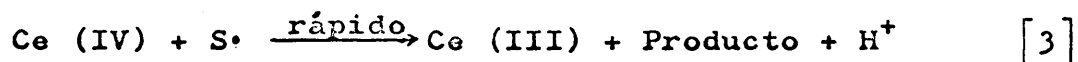


Copolímero de injerto celulosa-acrilato de metilo

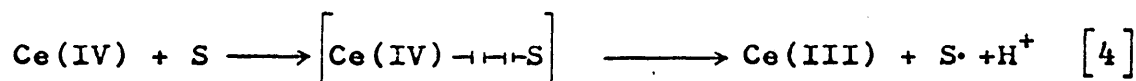
En la preparación de estos copolímeros de injerto, el mecanismo de interacción entre la cadena celulósica y el cerio (IV) lleva consigo la transferencia de un electrón. Dependiendo de la naturaleza de la interacción, se han propuesto dos mecanismos basándose en estudios hechos con radicales alcohol y cerio (IV) (1). En el primer mecanismo se considera que se forma un complejo de coordinación estable entre el cerio (IV) y el sustrato orgánico, S, en una primera etapa de equilibrio; a continuación este complejo intermedio se desproporciona unimolecularmente formando cerio (III) y el radical libre S.



el radical libre es rápidamente oxidado por una segunda molécula de Ce (IV).



El segundo mecanismo supone que el sustrato es oxidado directamente por el cerio (IV). En este caso la interacción tiene lugar en el estado de transición:

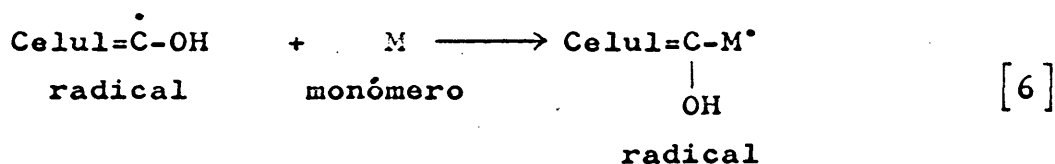
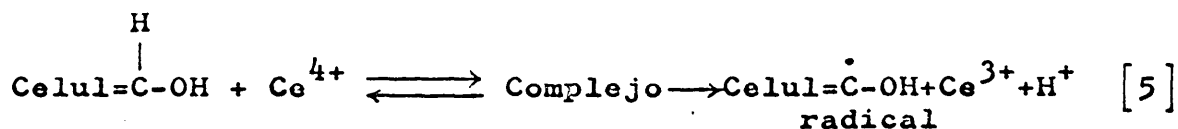


Igual que en el primer mecanismo, el radical libre es oxidado rápidamente por el ión Ce(IV).

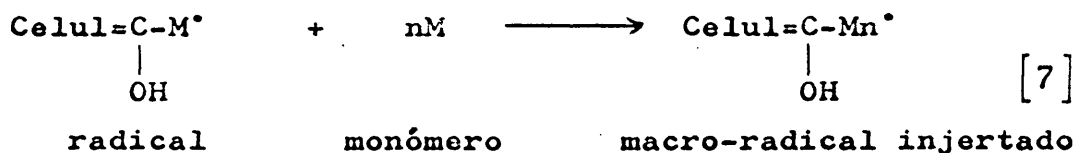
La participación del complejo intermedio en la reacción,

se puede cuantificar por medio de datos cinéticos, habiéndose estudiado con detalle (27) el tipo de interacción dominante. Para nuestro propósito no es necesario entrar en detalles minuciosos por lo que esquematizaremos la reacción de la celulosa con un monómero vinílico como sigue:

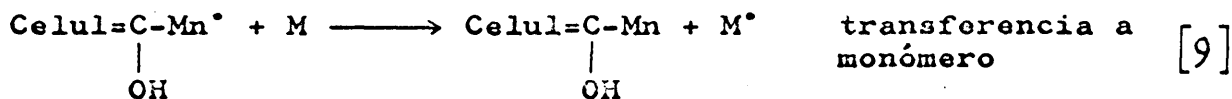
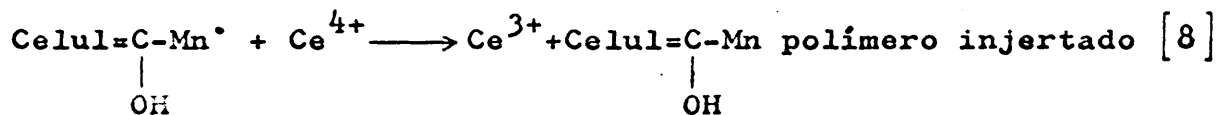
INICIACION:

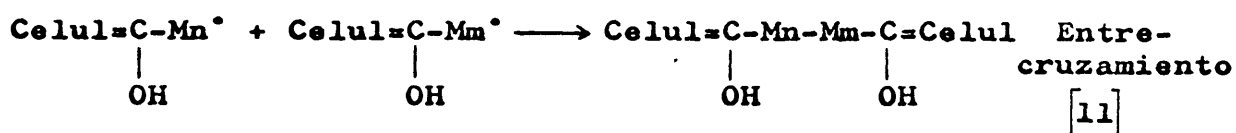
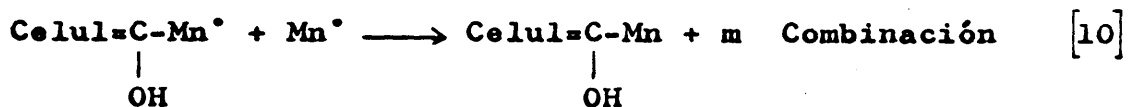


PROPAGACION:



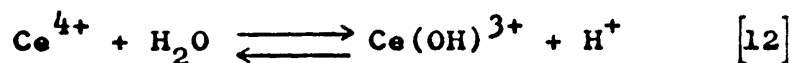
TERMINACION:





Como se ha indicado ya, además del proceso de tipo químico que tiene lugar, existen otros parámetros de tipo físico que influyen en el éxito de la reacción. De esta forma se ha observado que el hinchamiento de la celulosa es un requisito importante para hacer el sistema accesible al monómero, aunque el injerto en fibras celulósicas suele ser un fenómeno de superficie.

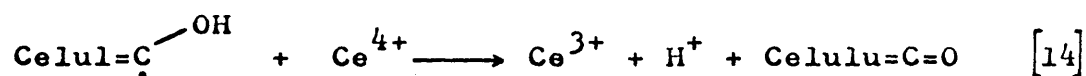
En todas las reacciones de injerto que se llevaron a cabo se mantuvo la celulosa un cierto tiempo en agua con objeto de que se hinchase y posteriormente formase complejo con el cerio. Ahora bien, no todo el cerio en disolución se compleja con la celulosa, y por tanto se oxida para originar radicales capaces de producir injerto, ya que sufre la siguiente reacción:



a partir de la cual se puede escribir

$$K_h = \frac{[\text{Ce}(\text{OH})^{3+}][\text{H}^+]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad [13]$$

Para un valor constante de K_h , la relación $\frac{[Ce(OH)^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$ depende del valor de $[H^+]$ y precisamente cuanto mayor sea $[H^+]$, mayor será también $[Ce^{4+}] / [Ce(OH)^{3+}]$ por lo que a primera vista parecería lógico efectuar la reacción en medio fuertemente ácido favoreciendo la supremacía de $[Ce^{4+}]$ sobre $[Ce(OH)^{3+}]$ pero una concentración demasiado elevada de Ce^{4+} libre en solución destruye los centros activos creados en la celulosa (terminación oxidativa).



Por otro lado si la concentración $[H^+]$ es muy baja y el pH próximo a 7, el Ce(IV) precipita y no toma parte en la reacción. Por consiguiente habrá unas concentraciones óptimas de ion Ce(IV) y H^+ para las cuales se obtiene un porcentaje de injerto máximo que es necesario determinar mediante una serie sistemática de reacciones en las que convencionalmente, se hallan variado las concentraciones de los elementos citados. Posteriormente, nos ocuparemos detalladamente de la determinación experimental de las condiciones óptimas de reacción.

Las reacciones de injerto se realizaron en un reactor de tres bocas provisto de fuerte agitación, refrigerante de reflujo y entrada de nitrógeno puro para lograr una atmós-

fera inerte en el medio de reacción. La experiencia se realiza comenzando por agitar fuertemente la celulosa, que previamente se había desmenuzado convenientemente, en agua y haciendo borbotear nitrógeno. Esta operación, que se prolonga durante unos 30 minutos, tiene por objeto lograr además el máximo hinchamiento posible de la celulosa y facilitar así el proceso de difusión que, como se ha indicado en otro lugar, es determinante en la marcha de la reacción.

La fase siguiente es la adición al reactor de las cantidades adecuadas de ácido, monómero o monómeros, que debido a la agitación forman una suspensión con el agua ya que la cantidad que se disuelve es muy pequeña, y la sal de Ce(IV) ; teniendo especial cuidado en que el último componente adicionado al sistema de reacción sea siempre el iniciador.

La reacción se deja transcurrir durante un tiempo determinado, después el homopolímero formado, se extrae en un Soxhlet con disolvente adecuado, hasta constancia de peso de los productos injertados.

Ni que decir tiene que en todas las reacciones de injerto por vía radical, se debe proceder con el máximo esmero en cuanto a pureza de los reactivos utilizados y limpieza en todas las manipulaciones requeridas. Cualquier impureza de los reactivos o suciedad por negligencia, por pequeñas que estas sean, son suficientes para alterar o inhibir totalmen-

te la marcha normal del proceso.

Las pastas a base de celulosa modificada que se han preparado, lo fueron tomando como base o sustrato celulósico, celulosa al Bisulfito de coníferas.

El medio ácido requerido para la reacción se proporcionó mediante la adición de una cantidad adecuada de NO_3H puro. Como sistema iniciador se utilizó la sal de Ce(IV) , $(\text{NO}_3)_6\text{Ce}(\text{NH}_4)_2$ de la casa Fluka A.G.

Los monómeros vinílicos comerciales utilizados, también de la casa Fluka, A.G., fué necesario purificarlos perfectamente y sobre todo privarlos de todo vestigio de estabilizador que inhiba posteriormente el proceso de reacción. Esto se llevó a efecto mediante destilación a vacío recogiendo las fracciones intermedias.

En igualdad de condiciones de reacción, el porcentaje de injerto obtenido es distinto según el monómero empleado ya para que la reacción de injerto tenga lugar es imprescindible que el monómero, en una primera fase de la reacción, sea capaz de atacar los centros radicales formados en la matriz celulósica por la acción oxidante del Ce(IV) . Así por ejemplo utilizando acrilamida o el ácido acrílico solos, no se consigue que éstos se injerten en las cadenas celulósicas, sin embargo el acrilato de metilo

acrilato de butilo, etc. lo hacen con gran facilidad. Esta facilidad con que dichos monómeros se injertan en la matriz celulósica, se puede aprovechar para introducir en la cadena lateral injertada, otros monómeros que por si s6los no se injertan ya que estos pueden atacar las ramas en crecimiento de los primeros monómeros y unirse a esta cadena sin matar su actividad. Se obtienen así con gran facilidad copolímeros de injerto de celulosa en los que las ramas laterales injertadas son una mezcla de dos monómeros. El porcentaje de injerto obtenido depende de la relación monómerica y de ello nos ocuparemos ampliamente más adelante.

Se han llevado a cabo reacciones de injerto con distintos monómeros y mezclas de los mismos. Algunos de los resultados obtenidos aparecen en la siguiente tabla:

TABLA I

<u>Monómero injertado</u>	<u>% de injerto máximo</u>
Acrilato de metilo/acrilamida	220
Acrilato de metilo/ácido acrílico	230
Acrilamida	0
Acido acrílico	0
Acrilamida/acrilonitrilo	170
Acrilamida/acrilato de butilo	125

b) Estudio de las variables de reacción

Tal como se ha indicado en el apartado anterior, al hablar del mecanismo de interacción entre el Ce(IV) y la celulosa, el porcentaje de injerto obtenido en las reacciones de copolimerización depende de una serie de factores competitivos por lo que es necesario estudiar como influyen cada uno de ellos por separado sobre el porcentaje de injerto obtenido, al objeto de establecer las condiciones óptimas de reacción que nos permitan obtener una celulosa con un porcentaje de injerto determinado.

Las láminas preparadas a base de celulosa modificada, se realizaron utilizando celulosa injertada con las mezclas monoméricas acrilato de metilo/acrilamida y acrilamida/acrilonitrilo. Anteriormente a la preparación de dichas pastas modificadas, se ha estudiado la influencia que sobre el porcentaje de injerto ejercen la concentración de cerio, relación monomérica, pH del medio, concentración monomérica total y tiempo de reacción, al objeto de determinar las condiciones óptimas de reacción de acuerdo con los principios teóricos ya expuestos.

Los resultados que indicaremos a continuación, se refieren a la mezcla monomérica acrilato de metilo/acrilamida omitiéndose los obtenidos para la mezcla acrilamida/acrilonitrilo que resultaron ser similares a los obtenidos para la

primera.

Concentración de Ce(IV).- Las concentraciones óptimas de Ce(IV) para un porcentaje de injerto máximo, oscilan entre 10^{-2} y 10^{-3} mol/l., tal como se puede observar a partir de los valores de la tabla II (fig. 1).

El hábito de la curva de la fig. 1 se comprende perfectamente a la luz del esquema de la reacción expuesto anteriormente. A concentraciones bajas, el potencial de oxidación del Ce(IV) es muy bajo y el número de centros activos creados en las cadenas de celulosa son muy pequeños. A medida que la concentración de Ce(IV) aumenta, los centros activos creados, son lo suficientemente numerosos como para que sean eficientes en la etapa de iniciación de la reacción. Si la concentración de iniciador siguiera aumentando, ($>10^{-2}$) el número de iones Ce(IV) sería ya excesivo oxidando al radical libre inmediatamente después de su formación, de acuerdo con 3 y por consiguiente el porcentaje de injerto disminuye.

TABLA II

Ce(IV) mol/l.	acrilato de metilo acrilamida	$\frac{80}{20}$	tiempo (minutos)	pH	% injerto
10^{-1}	6,6%		20	2	153
10^{-2}	"		"	"	256
$5 \cdot 10^{-3}$	"		"	"	241
10^{-3}	"		"	"	217
10^{-4}	"		"	"	0

Relación monómerica.- Manteniendo constante la cantidad total de acrilato de metilo y acrilamida en la reacción, se ha variado sistemáticamente el contenido en cada uno de los monómeros, aumentando la cantidad de uno y disminuyendo por consiguiente la del otro, con el fin de ver la influencia que cada monómero tiene en el injerto final, en relación con la cantidad del otro que le acompaña. Se ha podido observar de esta forma, que a medida que aumenta el contenido en acrilamida en la relación acrilato de metilo/acrilamida, el porcentaje de injerto disminuye, aumentando a la par la formación de homopolímero debido a posibles reacciones de transferencia. En la Tabla III y fig. 2 se ilustra lo anteriormente dicho.

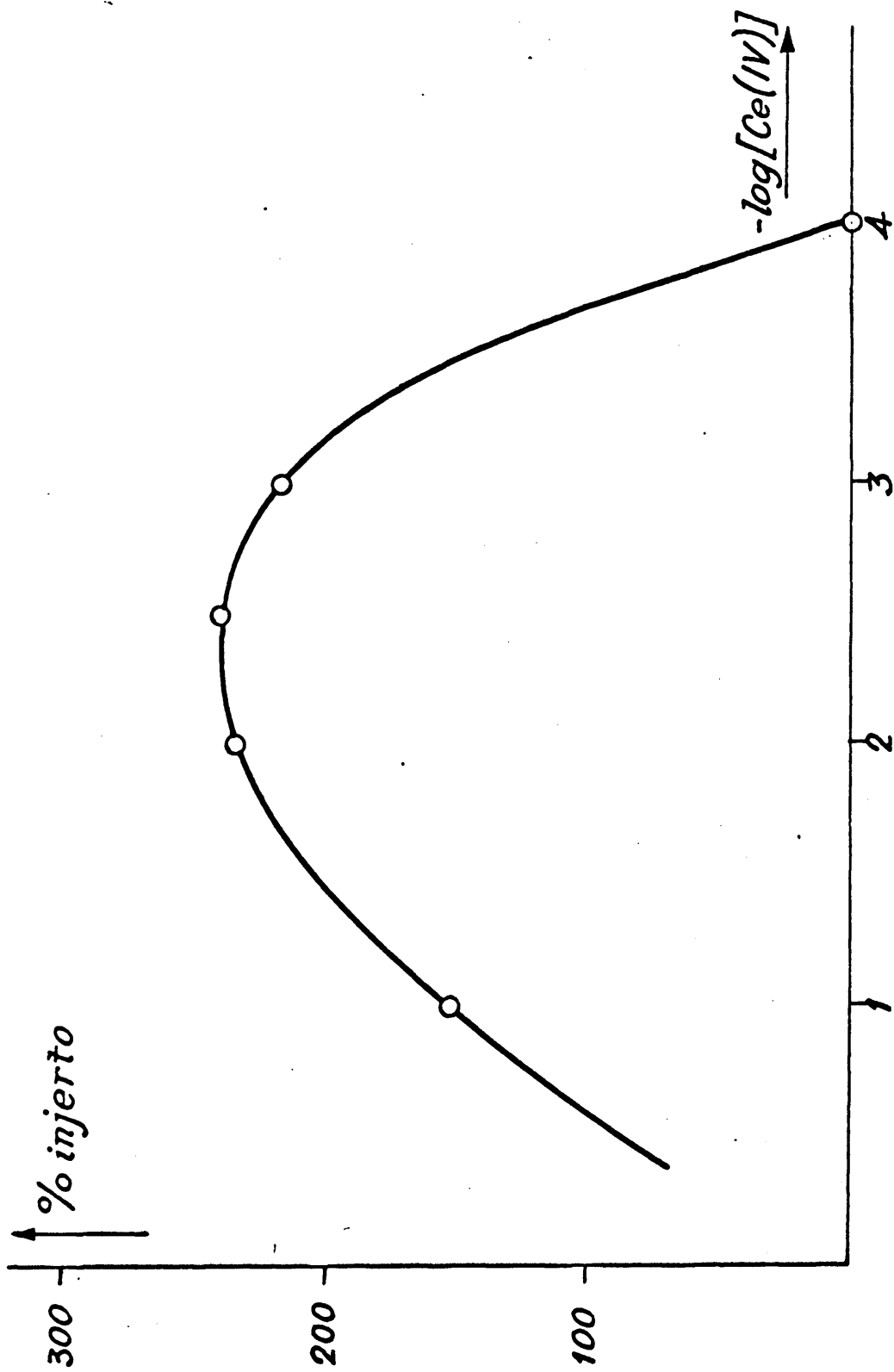


Fig.1 -Variación del porcentaje de injerto con la concentración de iniciador.

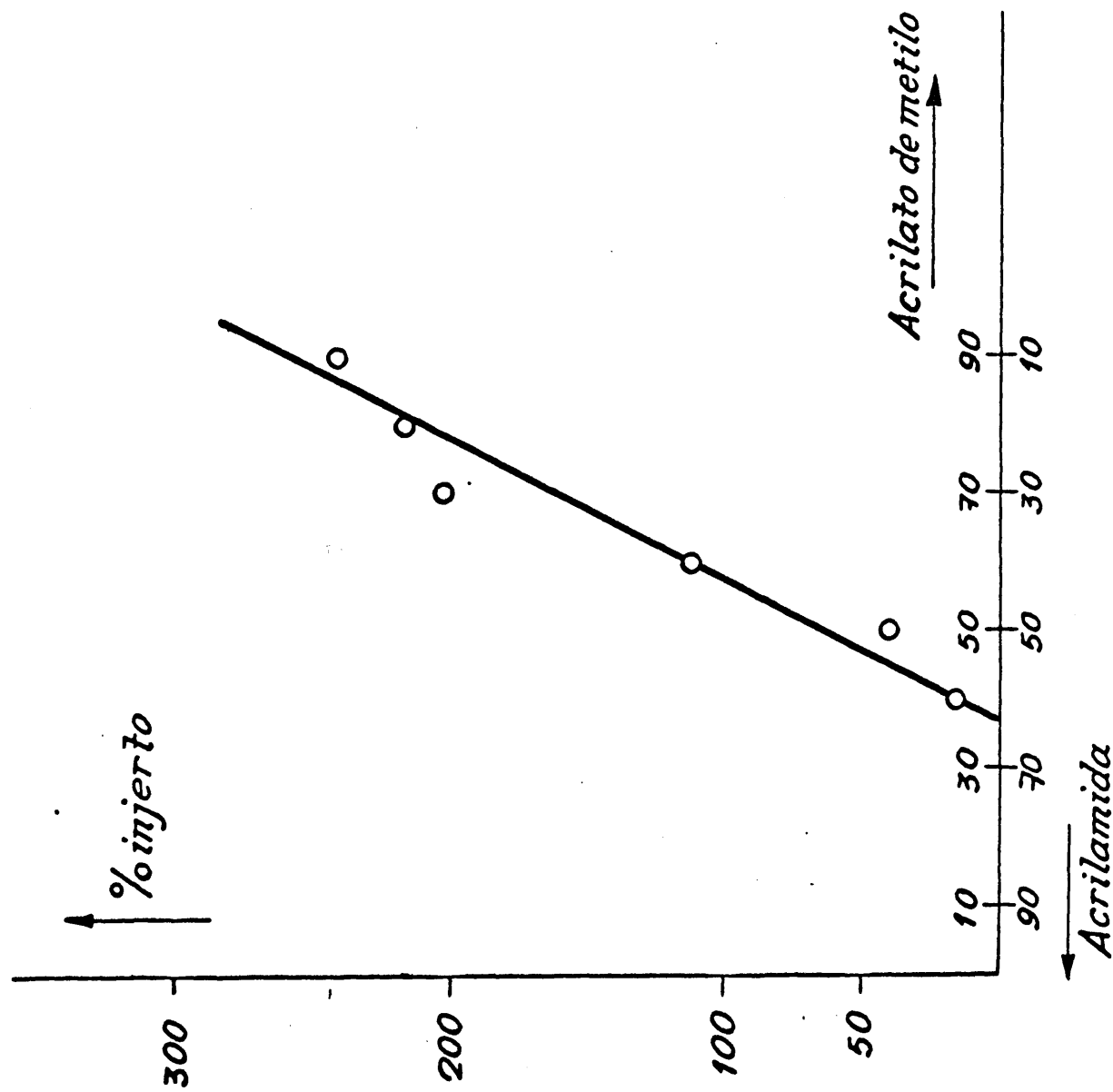


Fig. 2 -Variación del porcentaje de injerto con la relación monomérica.

T A B L A I I I

Ce(IV) mol/l.	% acrilamida	% acrilato de metilo	tiempo min.	pH	concent. monomérica total	%in- jerto
10^{-3}	10	90	20	2	6,6%	242
"	20	80	"	"	"	217
"	30	70	"	"	"	203
"	40	60	"	"	"	112
"	50	50	"	"	"	41
"	60	40	"	"	"	16

pH del medio.- Al trazar el esquema de la reacción de copolimerización, se ha indicado la influencia que la concentración de iones H^+ tiene sobre el equilibrio de la ecuación [12] .

Concentraciones elevadas de H^+ , provocan baja eficiencia del Ce(IV) para formar centros activos, pero, por otro lado, concentraciones demasiado bajas de H^+ dan lugar a la precipitación del Ce(IV). De acuerdo con esto, el porcentaje de injerto máximo se obtendrá para unos valores de pH no demasiado altos ni muy bajos, tal como se pone de manifiesto en los resultados experimentales que aparecen en la siguiente tabla y se representan gráficamente en la figura 3.

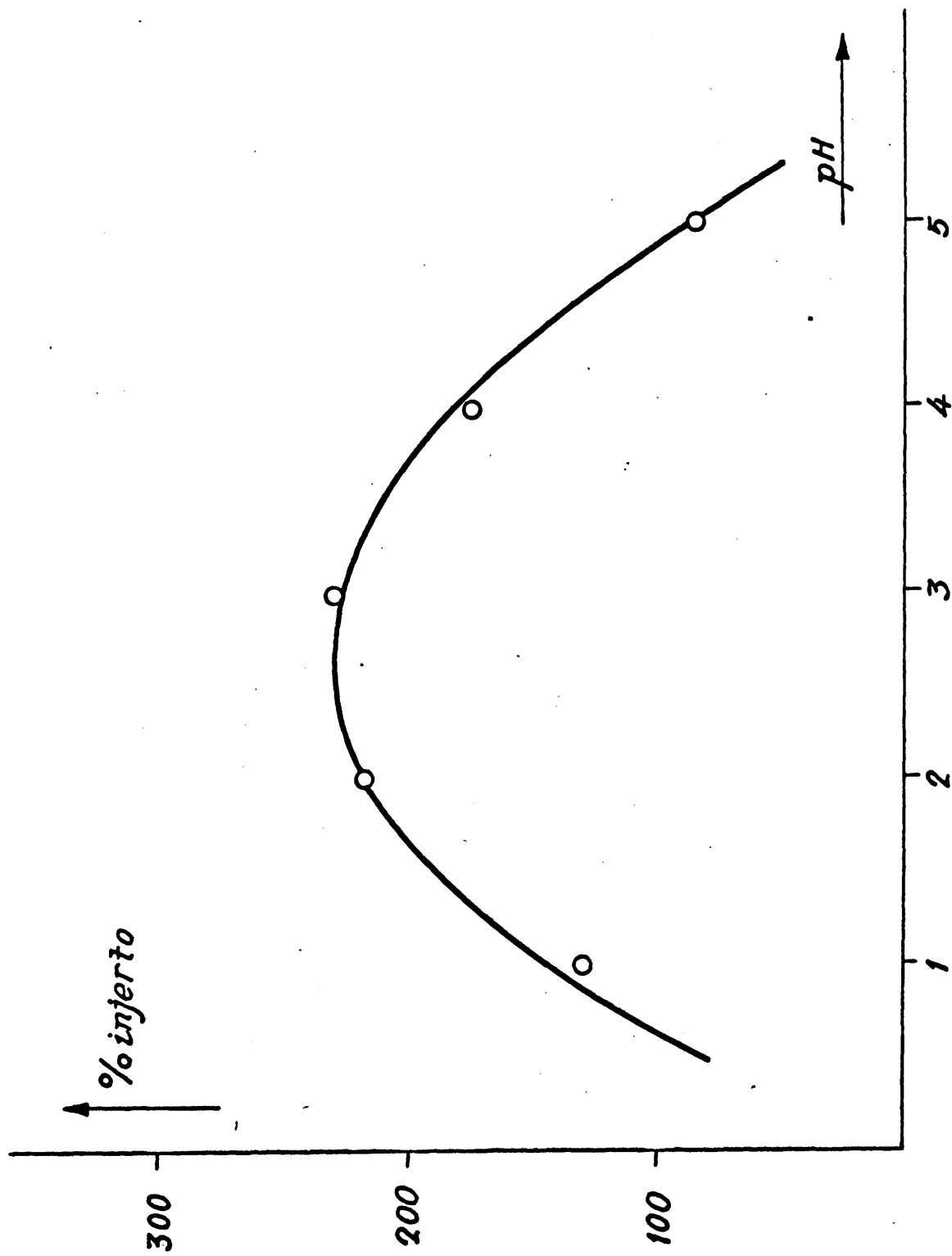


Fig. 3 - Variación del porcentaje de injerto con el pH

T A B L A IV

Ce(IV) mol/l.	<u>acrilato de metilo</u> acrilamida	<u>80</u> 20	tiempo min.	pH	% injerto
10^{-3}	6,6%		20	1	130
"	"		"	2	217
"	"		"	3	230
"	"		"	4	175
"	"		"	5	85

Tiempo y temperatura.- La relación porcentaje de injerto-tiempo de reacción, sigue aproximadamente la marcha de una curva asintótica (fig. 4), alcanzándose porcentajes de injerto elevados en tiempos pequeños lo cual nos hace pensar en fenómenos de autoaceleración en el interior de la fibra. Es posible que a medida que se adicionan ramas poliméricas, aumente la viscosidad en el interior de las fibras y disminuya la velocidad de terminación apareciendo los fenómenos de autoaceleración.

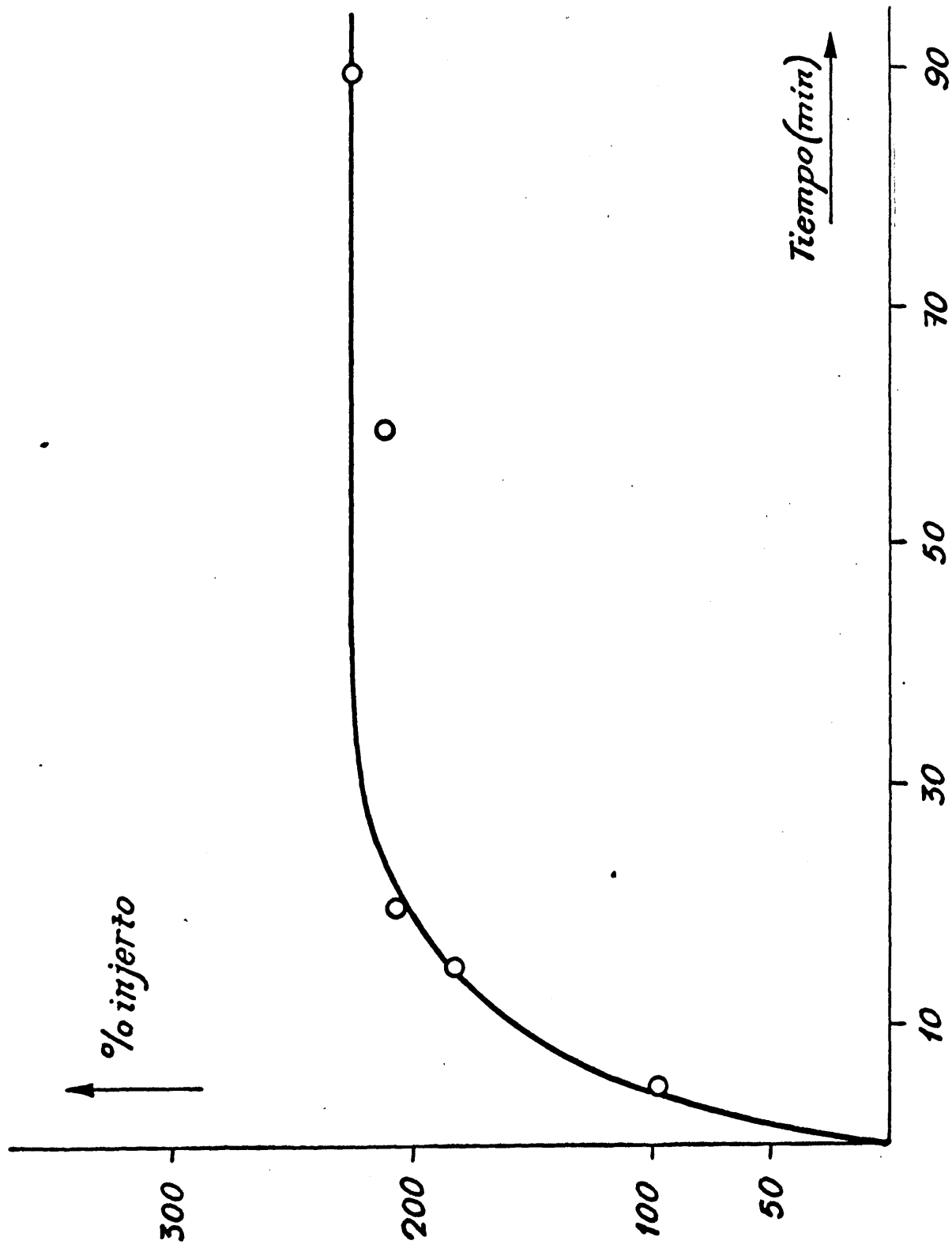


Fig.4 - Variación del porcentaje de injerto con el tiempo

T A B L A V

<u>acrilato de metilo</u> acrilamida	<u>80</u> <u>20</u>	tiempo min.	pH	Ce(IV) mol/l.	% injerto
6,6%		5	2	10^{-3}	98
"		15	"	"	182
"		20	"	"	208
"		60	"	"	210
"		90	"	"	225

Como ya se ha indicado en otro lugar estas reacciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente. La energía de activación de los iniciadores redox es muy pequeña y el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción no se hace apenas notar en diferencias menores de 10°C .

Concentración monomérica.- Manteniendo siempre la misma relación monomérica acrilato de metilo/acrilamida, se han realizado una serie de experiencias en las que, manteniendo constantes el resto de las variables de la reacción, se ha variado la cantidad total de monómero observándose que al aumentar ésta lo hace también el porcentaje de injerto siguiendo una secuencia de tipo lineal (fig.5).

T A B L A VI

<u>Acrilato de metilo</u> <u>acrilamida</u>	<u>80</u> <u>20</u>	tiempo minutos	pH	Ce(IV) mol/l.	% injerto
6,6%		20	2	10^{-3}	219
5,5%		"	"	"	188
4,4%		"	"	"	148
3,3%		"	"	"	109
2,2%		"	"	"	75
1,1%		"	"	"	33

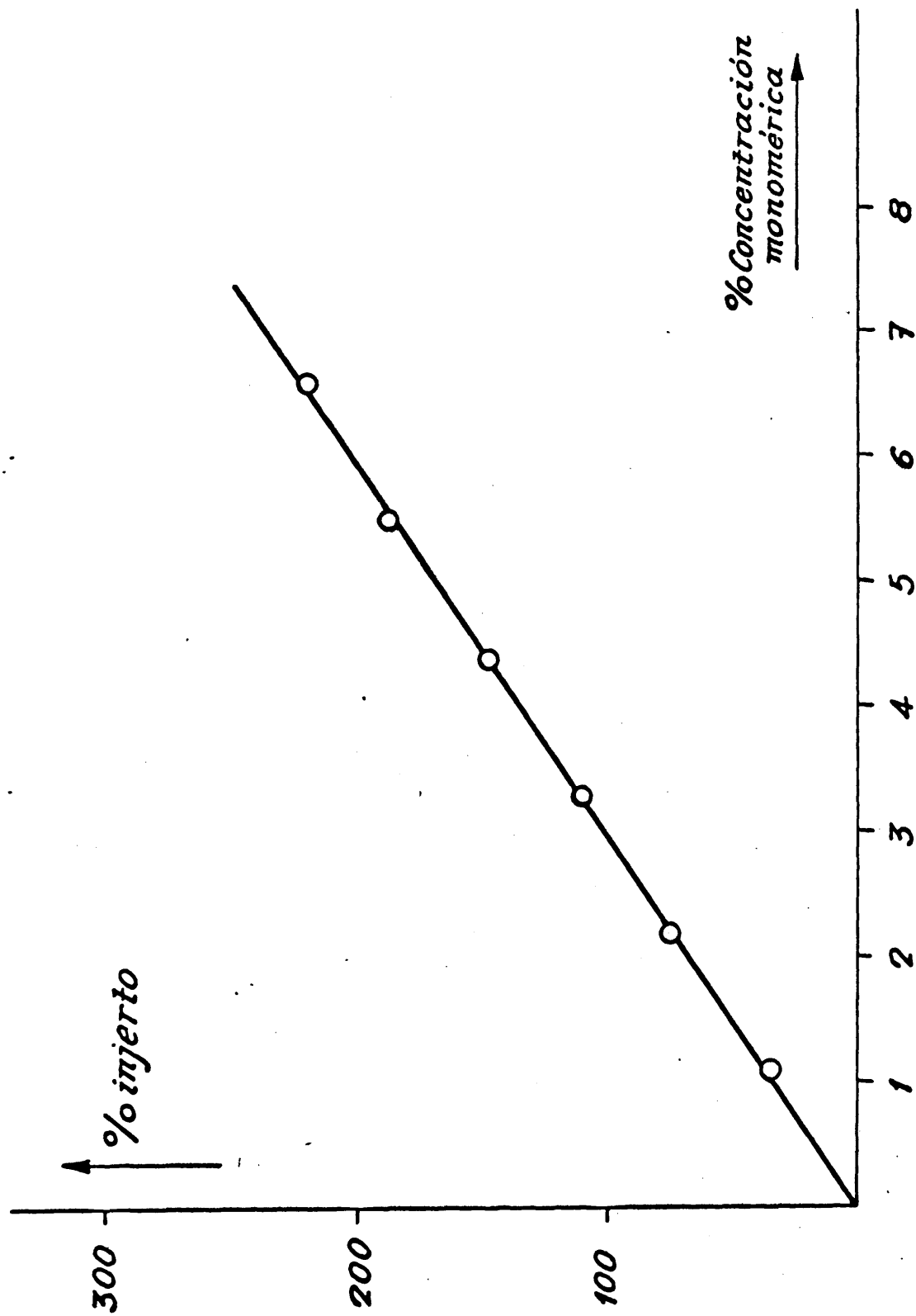


Fig.5 - Variación del porcentaje de injerto con la concentración monomérica.

c) Refino de pastas celulósicas injertadas y formación de hojas.

Las propiedades de un papel o un cartón, vienen condicionadas fundamentalmente por el tipo de celulosa que los constituye así como por los cambios que tiene lugar en las pastas durante el proceso de "beating" o refino; es decir aquel en que las fibras de celulosa son sometidas a un proceso de frotamiento y masticación por acción mecánica, en presencia de agua (14). Como consecuencia de la importancia que esta operación tiene en el papel, se dice con bastante acierto que este "se hace" durante la operación de refino.

Como etapa previa al refino propiamente dicho, primeramente se verifica la saturación de las fibras con agua y su consecuente hinchamiento. Al hincharse las fibras, estas se hacen más flexibles y su fragilidad disminuye gracias a lo cual están en mejores condiciones de resistir al corte cuando se someten a la fuerte acción mecánica que tiene lugar durante la operación.

Los cambios que tienen lugar durante el refino tanto en la fibra como en la pulpa, se comprenden perfectamente al considerar la forma en que dicha operación se lleva a cabo.

Esta se realiza en aparatos de refino, denominados comunmente pilas, de muy diversos tipos aunque el principio de su funcionamiento es el mismo para todos.

El refino de nuestras pastas se realizó en una Pila holandesa de laboratorio. Consiste ésta, en términos generales, en un canal continuo en forma ovalada en el cual se colocan la pasta y agua en cantidades adecuadas que son específicas de la capacidad de cada pila. Las cantidades utilizadas por nosotros fueron de 23 litros de agua por 380 grms. de pasta seca.

En un lugar determinado del canal que constituye la pila, se encuentra un rotor que va provisto en su superficie de cuchillas en número y ángulo determinados; este rotor gira por acción de un motor adyacente que la pila lleva adosado fuera de ella. Enfrente de dicho rotor, y en la parte inferior de la pila, se encuentra un plato de cuchillas, con un número y ángulo determinado de éstas, que es móvil y se puede ajustar en menor o mayor proximidad al rotor, permitiendo así graduar la anchura de paso entre el plato y el rotor. Al poner en funcionamiento la pila, la suspensión de pulpa es forzada a pasar entre el estrecho espacio que dejan entre sí el rotor y el plato de cuchillas provocando un enorme frotamiento de la pasta contra dichas superficies, lo que da lugar al refino propiamente dicho, y simultáneamente

impulsa la suspensión con una fuerza tal que la obliga a circular y hacer que esta se renueve de forma continua.

A la hora de efectuar el refino de nuestras pastas, nos hemos encontrado con series inconvenientes debido a la naturaleza de las mismas ya que estas están injertadas con mezclas de monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos. Los monómeros hidrofílicos son los responsables de que la pasta se disgregue en agua, debido a que el grupo hidrofílico se orienta hacia esta, pero al mismo tiempo, el grupo hidrofóbico lo hace hacia el exterior (15). Esto trae como consecuencia que, en las condiciones drásticas en que se realiza el refino, las pastas se comporten como un jabón formándose una cantidad enorme de espuma debido a la cual la pulpa flota y no pasa por los rodillos de disgregación.

Para la solución de este problema, se hizo necesario un estudio profundo y sistemático de agentes tensoactivos que permitieran la absorción del agua por las pastas y la eliminación total de las espumas. El logro de un agente tensoactivo específico hizo posible poder llevar a cabo el refino de estas pastas y el posterior estudio de las láminas obtenidas.

Al pasar las pastas por las cuchillas, se origina una intensa presión en la zona de contacto dando lugar a variaciones en las fibras y en la pulpa que se detallan a continuación.

Las fibras de pared externa, sufren un fuerte rozamiento lo que origina una fibrilación de las mismas, la mayoría de los casos, de tamaño microscópico. Previamente, como ya se ha indicado, tiene lugar una absorción de agua, aumentando hasta el doble sus dimensiones originales.

Las fibras humedecidas no son muy resistentes a fuerzas de cizalla o tensión por lo que es fácil que muchas de ellas sean cortadas al someterse a la enorme presión desarrollada. Estas acciones sobre las fibras, conducen finalmente a la rotura parcial de las mismas y a la disgregación en fibrillas dependiendo de su propia estructura la forma en que estas se rompen o fibrilan. Después de que esto tenga lugar, el paso inmediato es la absorción de una cantidad mayor de agua. La temperatura a la que se realiza el refino, no tiene apenas influencia sobre el mismo.

El control de la operación de refino se lleva a cabo mediante la medida del "grado de refino". El valor de este nos da una medida directa del grado de desmenuzamiento de una pasta. Existen numerosas formas de llevar a cabo la medida del grado de refino, basadas en muy diversos principios, así por ejemplo, se realizan:

- 1) teniendo en cuenta la reducción de fibra; 2) aten-

diendo a la dificultad al drenaje de una cierta cantidad de pulpa; 3) considerando el aumento de la densidad de las hojas de prueba; 4) aumento de la superficie específica de la pulpa y 5) aumento de la carga de rotura de las hojas.

El primero de los procedimientos citados es el más antiguo .y hasido utilizado durante mucho tiempo siendo desplazado por el 2) a partir de esta centuria. Este segundo procedimiento ha sido elegido por nosotros y es un método empírico que debe realizarse bajo condiciones específicas. Se funda en que una pulpa de celulosa depositada sobre un tamiz cede el agua tanto más despacio cuanto más untuosa sea, es decir, cuanto más tiempo haya sido sometida al proceso de refino. Se práctica del siguiente modo:

En una criba de filtración de determinada superficie y anchura de malla se vierte una muestra de 2 grms. de celulosa, en base seca, finamente desleída en 1.000 cm³ de agua; el agua que pasa por el tamiz se recoge en un embudo provisto de dos aberturas de salida, una pequeña y otra grande. El diámetro de la primera y la posición de las dos se han calculado de manera que el agua de la pulpa de papel examinada, mientras atraviere el tamiz a más de 1/4 de litro por minuto, salga preferentemente por la

abertura mayor, y sólo por la menor al disminuir esta velocidad. De tal modo, el aparato promueve automáticamente una separación arbitraria, pero característica, de los diversos estados de las fibras, en lo que afecta al agua que se derrama rápida o lentamente, y se recoge en cilindros graduados dispuestos por debajo. El resultado se lee en la vasija del agua evacuada aprisa, la cual lleva una escala que indica el grado de molturación y que se mide en grados Schopper-Riegler.

Cuando se toman muestras arbitrarias de pulpa para la medida del grado de refino, es muy difícil equilibrar la cantidad de pasta tomada para que resulte ser 2 grms. exactamente. La cantidad extraída difiere un poco siempre de esta magnitud por lo que es necesario efectuar la corrección correspondiente mediante datos tabulados previamente de acuerdo con las condiciones arbitrarias establecidas para el método.

Superados los problemas de los agentes tensoactivos para nuestras pastas injertadas, se procedió al estudio de las curvas de refino-tiempo. Las operaciones de refino transcurrieron sin más complicaciones y de esta forma se ha estudiado la marcha del proceso para pastas con distintos porcentajes de injerto observándose que para aquellas con porcentajes de injerto bajos, la velocidad de molturación era prácticamente la misma que para las pas-

tas no injertadas y que esta velocidad disminuye cuando el porcentaje de injerto de la pasta aumenta (Fig. 6).

T A B L A VII

<u>Copolímero 50%</u>		<u>Copolímero 150%</u>	
tiempo minutos	Refino (°SR)	tiempo minutos	Refino (°SR)
0	10	15	17
15	15	30	24
30	23	45	32
65	52	60	34
		80	39

Una vez que se ha logrado el grado de refino deseado de la pasta, se está en condiciones de proceder a la fabricación de las láminas. Cuando se quiere hacer un estudio exhaustivo de las características mecánicas de las hojas, es necesario medir las propiedades de diversas hojas con grados de molturación distintos de sus pastas puesto que de estos dependen en gran medida dichas propiedades tal como veremos más adelante.

La preparación de las hojas, se llevó a cabo en un aparato "Rapid-Köthen" que está compuesto de una cámara

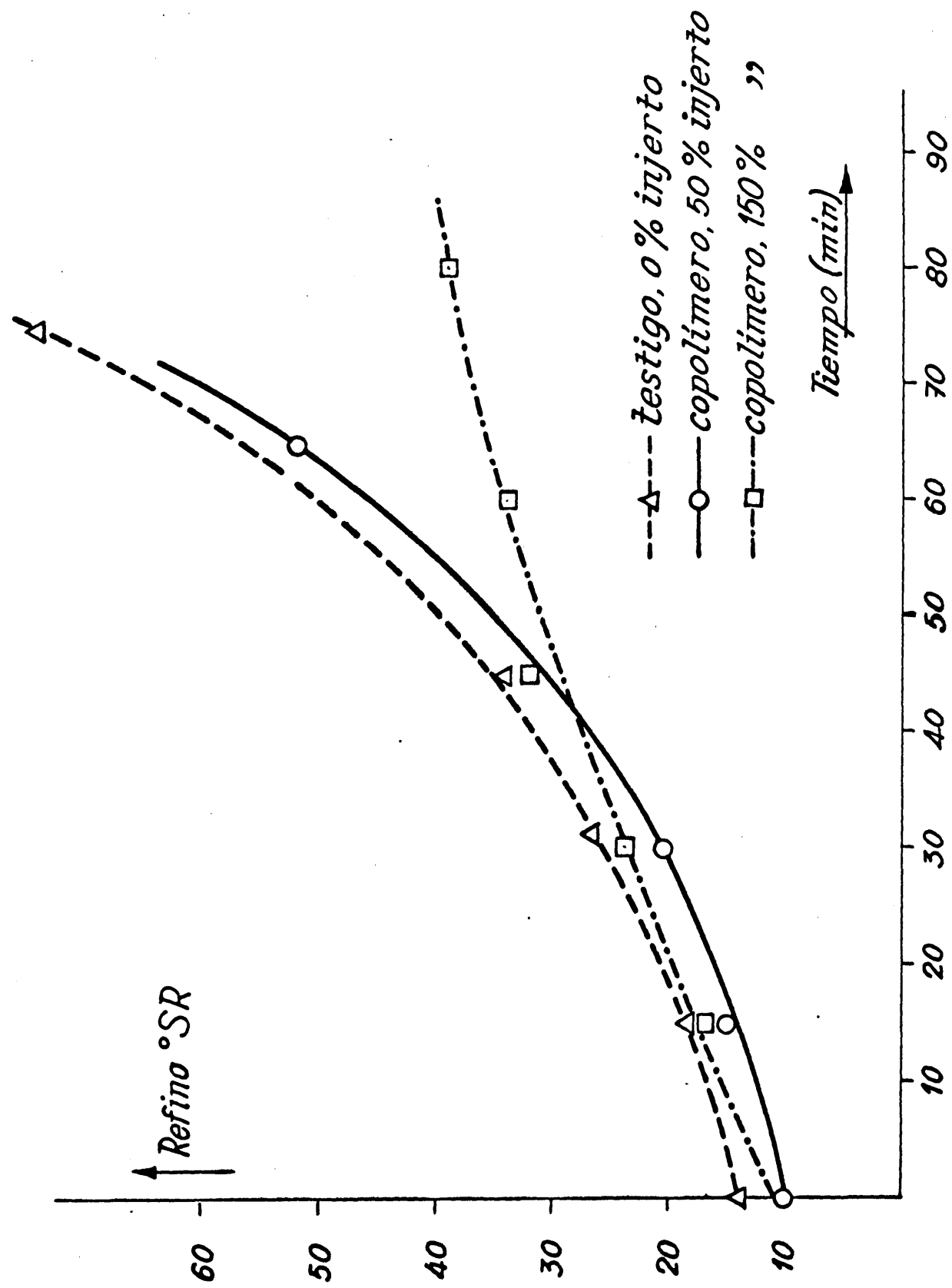


Fig.6 -Relación refino-tiempo para pastas con diferentes porcentajes de injerto.

de carga provista de escala, en cuyo fondo criboso se forma el pliego, y de una cámara de aspiración situada debajo de la primera.

Ambas cámaras comunican con una bomba que puede utilizarse para agua, aire comprimido y aire enrarecido. Con la máquina en actividad, se introduce primero en la cámara de carga, agua a presión que justamente por encima de la criba se dirige en sentido radial hacia el centro. En el remolino de agua así producido se vierte por arriba una determinada cantidad de pulpa de celulosa, previamente calculada, y se interrumpe la entrada de agua cuando se consigue la dilucción prefijada, y en su lugar se insufla aire en la mezcla de material fibroso y agua. Las burbujas de aire ascendentes provocan una estrecha mezcla de las fibras, evitando corrientes paralelas al plano de la criba, de modo que al deshidratar no queden en dirección predominante sobre la misma.

Después de cortar el suministro de aire, el agua cae a través de la criba en la cámara de aspiración, que desde el comienzo de la deshidratación se mantiene llena de aire. Cuando está cerrada la cámara, la tensión superficial impide al agua atravesar las mallas de la criba. Para iniciar la deshidratación, la bomba neumática retira el aire de la cámara de aspiración y en igual proporción en-

tra en ella el agua de la suspensión de celulosa; al proseguir la deshidratación, el agua encuentra una resistencia cada vez mayor en la capa fibrosa que se forma, y baja continuamente la presión en la cámara de aspiración; esta depresión se limita hacia arriba por medio de una válvula reguladora. Toda el agua absorbida permanece en la cámara de aspiración hasta que termina de formarse el pliego, que se extrae húmedo sobre un cartón por adherencia y se lleva a una prensa, sobre una plancha de acero inoxidable de dimensiones ligeramente mayores a las de la hoja, en donde se le priva del agua superficial consiguiéndose simultáneamente que la hoja, primitivamente sobre el cartón, quede adherida a la placa de acero sobre la cual se deja secar a 20°C. en un ambiente de humedad relativa del aire no inferior al 65% que servirá también de aclimatación previa para la medida de las propiedades mecánicas.

En nuestro estudio hemos preparado láminas a base de pastas modificadas con distintas mezclas de monómeros variando las relaciones monoméricas y porcentajes de injerto de acuerdo con el siguiente esquema, con el fin de ver la influencia que dichos factores ejercen sobre las propiedades mecánicas.

Mezcla monomérica	Relación monomérica	Porcentaje de injerto
Acrilato de metilo/ acrilamida	70/30	87%
"	"	54%
"	"	30%
"	60/40	54%
"	80/20	54%
Acrilonitrilo/ acrilamida	70/30	54%
"	"	33%
"	"	14%

d) Medida de las características mecánicas.

En el presente apartado se exponen los resultados experimentales de las medidas de las características mecánicas de las hojas preparadas a base de pastas modificadas. Antes de presentar dichos resultados y entrar en la discusión de los mismos, creemos oportuno hacer una breve introducción acerca de las condiciones generales de los ensayos y la forma en que cada uno de ellos se ha verificado.

1.- Condiciones generales del ensayo: a) Humedad ambiente y temperatura.- La propiedad que el papel tiene de adaptarse a la humedad del aire ambiente, es decir, de absorber agua de la atmósfera húmeda y ceder humedad al aire seco, va asociada a la variación de sus propiedades mecánicas y físicas. Por este motivo, sólo pueden obtenerse cifras comparables realizando todos los ensayos físicos y mecánicos en un ambiente de humedad constantemente fijo y prefijado. Para ello es imprescindible, primeramente, conseguir un estado de equilibrio entre la del aire y las láminas a ensayar para lo cual se necesitan por lo menos 12 horas. Como humedad propia para todos los ensayos se ha tomado el 65%.

La temperatura constituye el segundo factor exterior, que influye directamente, sobre la humedad del aire y el agua contenida en el papel, pero, supuestas unas condiciones de humedad constantes, en la habitación o recinto en donde se van a realizar los ensayos, la temperatura quedará ya fijada.

b) Velocidad del ensayo.- Tratándose de ensayos mecánicos, es necesario matener una velocidad determinada pues de ella dependen los resultados obtenidos. Posteriormente, al hablar de cada ensayo en particular, se hará alusión

a este extremo.

c) Toma de muestra.- En los ensayos de tipo industrial de papeles fabricados a máquina, esta operación requiere un cuidado especial ya que estos no acusan, como es de desear, irregularidad absoluta en su orientación recíproca, sino que, por efecto del movimiento de la pulpa al pasar por el tamiz, las fibras se disponen preferentemente paralelas a la marcha de la máquina. A esto hay que añadir la tensión longitudinal que sufre el papel al dar la vuelta al cilindro secador produciéndose en este sentido también la mayor deshidratación y contracción por lo que el papel adquiere distintas propiedades de resistencia según las direcciones, lo que arroja diversos valores al analizar un mismo papel.

En el caso de las hojas que nosotros hemos fabricado no se presenta este inconveniente, gracias al proceso utilizado para la preparación de las mismas según se ha indicado por lo que es indiferente la dirección en que se tome la muestra.

d) Peso por metro cuadrado, espesor, densidad aparente.- El peso por metro cuadrado para nuestras láminas de forma circular, se deduce de la fórmula siguiente:

$$\text{Gramaje} = \frac{\text{Peso hoja en grms.}}{3,14r^2} \quad (\text{grms./m}^2) \quad [15]$$

r: radio de la hoja.

El espesor del papel se mide mediante un calibrador, siendo el más usado el de la casa Schopper. Para examinar un papel hay que efectuar por lo menos veinte mediciones (17), a ser posible de hojas distintas, sacando el promedio de ellas. Las medidas se tomarán fundamentalmente de cada pliego por separado.

La densidad o peso aparente es la relación que existe entre el peso y el espesor de la muestra e indica si un papel se ha elaborado con malla tupida o gruesa.

$$\text{Peso específico} = \frac{\text{Gramaje}}{\text{Espesor} \times 1.000} \quad (\text{gr./cm}^3) \quad [16]$$

2.- Propiedades de resistencia: a) Ensayo de tracción.:- Aunque el papel no suele ser objeto de tracción mientras se elabora o en el curso de sus aplicaciones, salvo casos excepcionales, como el papel de rotativa, no puede prescindirse del ensayo de tracción al analizar el papel, pues contribuye mucho al conocimiento de sus propiedades mecánicas.

Para llevar a cabo este ensayo se ha empleado un extensímetro fundado en el principio de la balanza de inclinación y mide simultáneamente la carga de rotura y el alargamiento. Las muestras a ensayar eran probetas de unos 15 mm. de anchura y la longitud entre las sujeciones de unos 180 mm. Es necesario realizar un mínimo de 5 medidas obteniéndose el valor final de la media de éstas. Desde el comienzo de la carga hasta la rotura de la muestra transcurren de 15 a 25 segundos.

La carga de rotura se expresa en kilogramos y el alargamiento en tantos por ciento. A partir de la carga de rotura se calcula la longitud de rotura.

$$\text{Longitud de rotura} = \frac{\text{Carga de rotura} \times 66.700}{\text{Gramaje}} \quad [17]$$

La longitud de rotura es aquella a que una tira de papel de anchura y espesor cualesquiera, pero constantes, y suspendida por un extremo, se rompe por el punto de suspensión en virtud de su propio peso. Como es independiente de la anchura y el espesor de la muestra, constituyen una norma de calidad del material fibroso.

b) Rotura por estallido.- Este ensayo sirve para medir la resistencia que una hoja de papel estirado en círculo opone a una carga creciente unilateral hasta reventar.

Se realiza en el extensímetro de Müllen, en el que se aplica un pistón contra una carga de glicerina, y la presión se transmite simultáneamente a una membrana de goma, que cierra por arriba el recipiente de glicerina, y a un manómetro. La membrana de goma se empuja hacia afuera, y hace estallar la pieza circular de ensayo; la presión que esto requiere se lee en kilogramos por cm^2 . En cada ensayo deben someterse a presión cinco veces una y otra cara del papel. Desde el comienzo de la carga hasta el estallido transcurrirán de 15 a 25 segundos.

Como la presión de estallido es función del gramaje, se reducen estos resultados a términos absolutos, susceptibles de comparación, mediante la siguiente expresión:

$$\text{Factor de estallido} = \frac{\text{Presión estallido} \times 1.000}{\text{Gramaje}} \quad [18]$$

c) Rotura por doblez.- Como la inmensa mayoría de los papeles han de sufrir en su aplicación flexiones, pliegues o arrugas, este ensayo se aproxima mucho a una prueba de utilización. Se averigua el número de dobles pliegues que una tira de papel resiste en determinadas condiciones sin romperse. El aparato utilizado para este objeto ha sido el plegador Schopper cuyo funcionamiento es como si-

gue:

Se coloca una probeta de ensayo de 15 mm. de anchura entre dos pinzas, la superior engancha y fija el papel y la inferior va provista de un peso que mantiene la probeta tensa. La pinza superior se halla asociada a una manivela, y durante el ensayo se mueve alternativamente entre dos pares de rodillos que giran con gran facilidad. De esta forma la tira de muestra, se dobla en ambos sentidos, y por el mismo sitio, hasta que se parte. En un contador de disparo automático se lee el número de dobles pliegues que la tira ha resistido antes de romperse.

d) Resistencia al desgarro.- Se entiende por tal la resistencia que una muestra ya rasgada ofrece al subsiguiente daño. Su determinación se llevó a cabo en el comprobador Elmendorf.

Consiste en un péndulo en forma de sector circular con una pinza tensora que queda en el mismo plano de otra pinza fija a la armadura, cuando el péndulo se fija por medio de un resorte. Cuando este resorte se deprime y se suelta el péndulo, éste arrastra un sector por fricción al mismo tiempo que se produce el desgarro de las muestras de papel. Como una parte de la energía del péndulo se aplica en desgarrar la muestra, el índice sube tanto menos cuanto mayor haya sido el esfuerzo realizado.

Los datos de la resistencia al desgarro son comparati-

vos si se calcula el factor de desgarro.(16).

$$\text{Factor de desgarro} = \frac{\text{Resistencia al desgarro} \times 100}{\text{Gramaje}} \quad [19]$$

Hay que realizar un mínimo de cinco medidas que luego se promedian.

En las tablas y gráficas que aparecen a continuación se encuentran las características mecánicas de las hojas preparadas a base de pastas de celulosa modificada con distintos monómeros y porcentajes de injerto, según el esquema del estudio que hemos indicado anteriormente.

T A B L A VIII

Características mecánicas de hojas de bisulfito de
coníferas sin injertar, tomadas como testigo.

Tiempo, min.	0	15	30	45	60	70
Refino 'SR	17	21	29	42	58	68
Peso hoja, grs.	2,22	2,22	2,25	2,24	2,22	2,21
Gramaje, gr/m ²	70,7	70,7	71,7	71,3	70,7	70,4
Espesor, mm.	0,123	0,103	0,093	0,090	0,086	0,082
P. específico gr/cm ³	0,575	0,680	0,739	0,792	0,822	0,856
Carga de rotura, Kg.	1,63	3,46	5,00	5,83	6,83	6,87
Log. de rotura	1540	3300	4650	5450	6440	6500
Estallido Müllen	0,64	1,45	2,12	2,64	2,77	2,78
Factor de Estallido	9	21	29	37	39	39
Desgarro Elmendorf	52	59	56	56	49	50
Factor de desgarro	73	84	78	78	69	71
Plegado	3	18	52	58	36	31
Alargamiento	1,6	1,9	2,9	3,0	3,3	3,3

T A B L A IX

Características mecánicas de hojas de bisulfito de coníferas con un 87% de injerto de acrilato de metilo/acrilamida.

Relación monomérica 70/30

Tiempo, min.	10	25	45	65	85
Refino 'SR	11	14	28	55	81
Peso hoja, grs.	2,22	2,25	2,25	2,31	2,95
Gramaje, gr/cm ²	70,7	71,7	71,7	73,6	94,0
Espesor, m/m.	0,182	0,137	0,127	0,119	0,121
P. específico gr/cm ³	0,388	0,523	0,565	0,618	0,776
Carga de rotura, Kg.	1,81	2,80	3,70	4,74	6,33
Long. de rotura	1707	2605	3442	4295	4494
Estallido Müllen	0,58	0,70	1,02	1,23	1,90
Factor de estallido	8,2	9,8	14,2	16,7	20,2
Desgarro Elmendorf	25,3	34,0	24,0	20,0	21,3
Factor de desgarro	35,8	47,4	33,5	27,2	22,7
Plegado	0,83	1,33	1,17	0,83	0,83
Alargamiento	1,4	1,3	1,4	1,8	2,0

T A B L A X

Características mecánicas de hojas de bisulfito de coníferas con un 54% de injerto de acrilato de metilo/acrilamida.

Relación monomérica 70/30.

Tiempo, min.	10	25	40	55	62
Refino 'SR	13	17	32	62	73
Peso hoja, grs.	2,20	2,19	2,20	2,20	2,20
Gramaje gr/m ²	70,2	69,6	70,0	70,0	70,0
Espesor, mm.	0,146	0,125	0,109	0,099	0,097
P.específico gr/cm ³	0,451	0,557	0,642	0,707	0,722
Carga de rotura, Kg.	1,99	2,98	4,20	4,80	4,70
Long. de rotura	1890	2860	4000	4570	4730
Estallido Müllen	10,51	0,98	1,23	1,57	1,59
Factor de estallido	7,3	14,0	17,6	22,4	22,7
Desgarro Elmendorf	94,0	76,0	54,0	52,0	44,0
Factor de desgarro	134	109	77,1	74,3	62,8
Plegado	1,5	2,3	2,8	3,0	3,3
Alargamiento	1,1	1,2	1,9	2,3	2,0

T A B L A X I

Características mecánicas de hojas de bisulfito de coníferas con un 24% de injerto de acrilato de metilo/acrilamida.

Relación monomérica 70/30.

Tiempo, min.	10	40	130	197
Refino *SR	11	12	36	69
Peso hoja, grs.	2,20	2,23	2,25	2,22
Gramaje gr/m ²	70,0	70,9	71,5	70,7
Espesor, mm.	0,155	0,138	0,116	0,105
P. específico gr/cm ³	0,452	0,514	0,616	0,673
Carga de rotura, Kg.	1,34	2,44	4,73	5,35
Long. de rotura	1280	2300	4410	5050
Estallido Müllen	0,0	0,38	1,30	1,55
Factor de estallido		5,4	18,2	22,0
Desgarro Elmendorf	29	34	38	37
Factor de desgarro	41,4	48,0	53,2	52,3
Plegado	1,0	2,3	5,3	6,8
Alargamiento	0,7	1,0	2,1	2,5

T A B L A X I I

Características mecánicas de hojas de bisulfito de coníferas con un 54% de injerto de acrilato de metilo/acrilamida.

Relación monomérica 80/20.

Tiempo, min.	15	105	125	133	144
Refino 'SR	14	36	53	58	65
Peso hoja, grs.	2,22	2,21	2,20	2,19	2,20
Espesor, mm.	0,180	0,117	0,110	0,113	0,110
P. específico gr/cm ³	0,392	0,600	0,636	0,618	0,636
Carga de rotura, Kg.	0,53	3,62	3,66	4,10	4,30
Long. de rotura	1430	3440	3900	4020	4100
Estallido Müllen	0	1,13	1,09	0,92	1,01
Factor de estallido	0	16,1	15,6	13,2	14,4
Desgarro Elmendorf	28	24	23	21	22
Factor de desgarro	39,7	34,2	32,9	30,1	31,4
Plegado	0,75	1,00	0,75	1,00	1,25
Alargamiento	0	2,0	2,0	2,3	2,3
Gramaje, gr/m ²	70,7	70,4	70,2	69,6	70,2

T A B L A XIII

Características mecánicas de hojas de bisulfito de coníferas con un 46% de injerto de acrilato de metilo/acrilamida.

Relación monomérica 60/40.

Tiempo, min.	27	87	107	124	134
Refino "SR	17,5	33	44	52	61,5
Gramaje, gr/m ²	71,0	70,4	71,0	70,0	70,0
Peso hoja, grs.	2,23	2,21	2,23	2,20	2,20
Espesor, mm.	0,153	0,112	0,106	0,106	0,107
P. específico gr/cm ³	0,464	0,629	0,670	0,660	0,654
Carga de rotura, Kg.	3,24	5,20	6,10	6,20	5,74
Long. de rotura	3040	4930	5730	5980	6450
Estallido Müllen	0,65	1,39	1,45	1,34	1,42
Factor de estallido	9,2	19,7	20,4	15,3	20,3
Desgarro Elmendorf	27,2	25,0	18,0	16,0	16,0
Factor de desgarro	38,3	35,5	25,4	22,9	22,9
Plegado	0,75	0,75	0,50	0,75	0,86
Alargamiento	0,76	1,52	1,90	1,76	1,70

T A B L A XIV

Características mecánicas de hojas de bisulfito de coníferas con un 33% de injerto de acrilonitrilo/acrilamida.

Relación monomérica 70/30.

Tiempo, min.	70	125	150	169	194
Refino °SR	17	32	53	67	75
Gramaje, gr/m ²	48,4	71,0	67,7	72,1	70,7
Espesor, mm.	0,108	0,135	0,124	0,124	0,116
P. específico gr/cm ³	0,448	0,526	0,546	0,581	0,609
Peso Hoja, grs.	1,52	2,23	2,13	2,26	2,22
Carga de rotura, Kg.	1,3	3,6	3,4	4,1	4,3
Long. de rotura	1833	3382	3350	3793	4057
Estallido Müllen	0,30	0,83	0,87	1,06	1,04
Factor de estallido	6,20	11,7	12,9	14,7	14,7
Desgarro Elmendorf	20,0	34,0	29,0	33,0	25,0
Factor de desgarro	41,3	47,9	42,8	45,8	35,4
Plegado	1,7	3,3	3,3	2,8	2,8
Alargamiento	1,5	1,7	2,1	2,2	2,1

T A B L A X V

Características mecánicas de hojas de bisulfito de coníferas con un 54% de injerto de acrilonitrilo/acrilamida.

Relación monomérica 70/30.

Tiempo, min.	50	102	125
Refino °SR	20	35	46
Peso hoja, grs.	2,22	2,28	2,28
Gramaje, gr/m ²	70,7	72,6	72,6
Espesor, mm.	0,150	0,135	0,131
P. específico gr/cm ³	0,471	0,538	0,554
Carga de rotura	0,6	1,0	1,3
Long. de rotura	566	919	1194
Estallido Müllen	0,0	0,0	0,0
Factor de estallido			
Desgarro Elmendorf	8,0	8,0	8,0
Factor de desgarro	11,3	11,3	11,3
Plegado	0,0	0,1	0,1
Alargamiento	0,8	0,9	1,0

T A B L A XVI

Características mecánicas de hojas de bisulfito de coníferas con un 14% de injerto de acrilonitrilo/acrilamida.

Relación monomérica 70/30.

Tiempo, min.	24	54	67	75	85
Refino "SR	18	47	65	72	82
Peso hoja, grs.	2,21	2,27	2,20	2,22	2,13
Gramaje, gr/m ²	70,4	72,3	70,0	70,7	67,8
Espesor, mm.	0,116	0,100	0,089	0,087	0,083
P. específico gr/cm ³	0,607	0,723	0,787	0,813	0,817
Carga de rotura	2,3	4,6	4,7	4,8	5,0
Long. de rotura	2179	4244	4511	4552	4919
Estallido Müllen	0,42	1,14	1,14	1,21	1,08
Factor de estallido	5,97	15,8	16,3	17,1	15,9
Desgarro Elmendorf	38,7	40,0	33,2	26,7	24,0
Factor de desgarro	54,9	55,3	47,4	37,7	35,5
Plegado	2,5	6,0	6,3	6,8	6,2
Alargamiento	1,2	2,1	2,1	2,1	2,1

Es bien patente, a partir de estos datos experimentales, el descenso de las propiedades mecánicas de las láminas a base de pastas injertadas, con respecto a las de las láminas a base de celulosa pura y también que esta disminución en dichas propiedades es tanto mayor cuanto más aumenta el porcentaje de injerto de las pastas.

Estos resultados no son, sin embargo, en modo alguno sorprendentes si se tiene en cuenta el mecanismo según el cual se forman las láminas de papel. Como se sabe, durante el proceso de refino, las fibras de las pastas se sueltan en medio de la gran cantidad de agua en que se forma la suspensión y una vez eliminada ésta, las fibras se vuelven a empaquetar entre sí de tal forma que las fuerzas que mantienen unidas dos fibras entre sí en el papel, son esencialmente las mismas que unen las microfibrillas en una fibra.

Es de presumir que en las pastas a base de celulosa injertada, las ramas injertadas en la matriz celulósica impidan un acoplamiento de las fibras tan íntimo como el que existe en las pastas no injertadas y este mayor distanciamiento de las fibras entre sí sea el responsable de la disminución de las propiedades mecánicas. Esto justificaría el porque las características mecánicas disminuyen a medida que aumenta el porcentaje de injerto de las láminas (figs. 7 y 8)

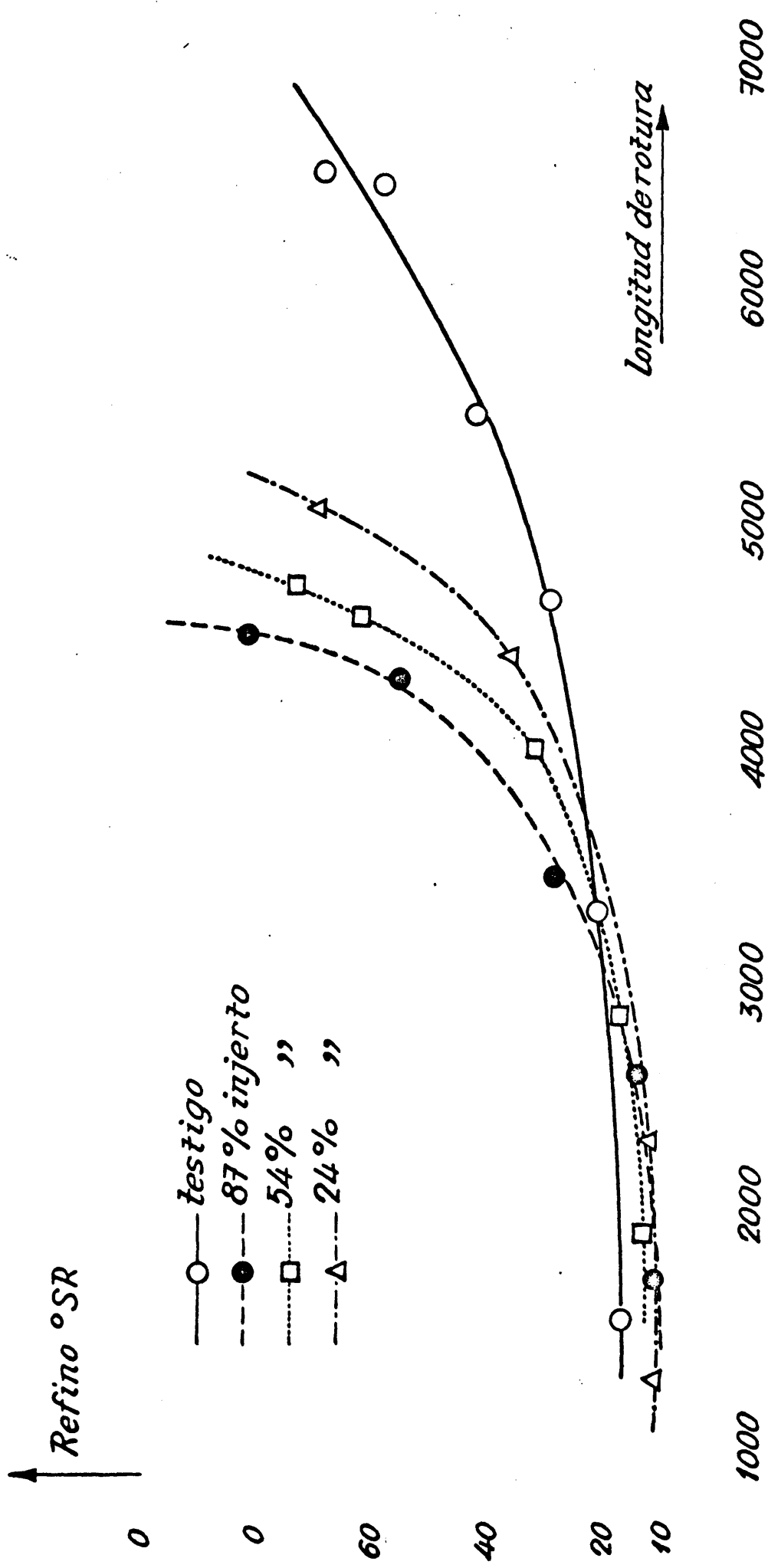


Fig.7 - Longitud de rotura de láminas con distintos porcentajes de injerto

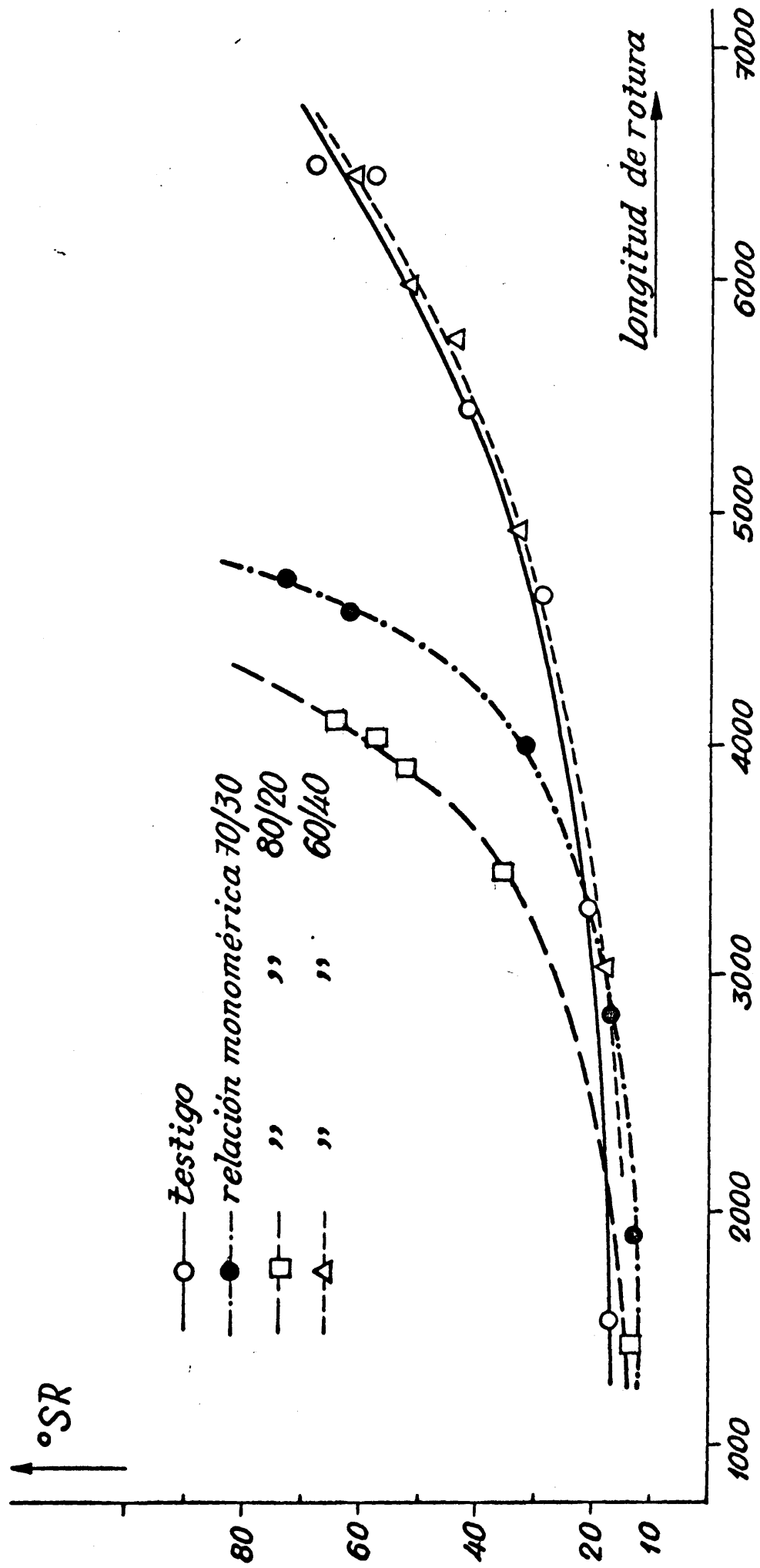


Fig. 8 -Longitud de rotura de láminas injertadas con distintas relaciones monoméricas.

Por otra parte, como ya se ha indicado en otro lugar, las características de las láminas vienen influenciadas de un modo notorio por todos y cada uno de los distintos procesos a que es sometida la pulpa. Por ello debe tenerse en cuenta que las pastas injertadas fueron sometidas, durante la reacción de injerto, a manipulaciones más o menos fuertes que posiblemente ocasionen roturas, aunque solo sean parciales, de las fibras con lo que las propiedades mecánicas de los papeles después formados disminuirán sensiblemente.

e) Reticulación con isocianatos.

Si bien las propiedades mecánicas de las láminas a partir de pastas injertadas disminuyen con respecto al testigo, es evidente que éstas tienen una composición peculiar ya que en ellas están anclados grupos amida. Estos grupos, en determinadas condiciones, son susceptibles de poder reaccionar; así por ejemplo en presencia de un reactivo adecuado tal como formaldehído o un isocianato, los grupos amida pueden reaccionar teniendo lugar un proceso análogo a una reacción de entrecruzamiento.

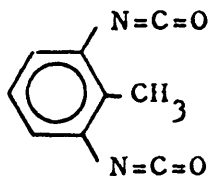
Por otro lado, los grupos -OH que todavía queden libres en la celulosa injertada, pueden reaccionar también y puesto que tanto éstos como los grupos amida pertenecen a la estructura celulósica, es de esperar que las reacciones

de entrecruzamiento con isocianato, originen un aumento de las propiedades mecánicas de las láminas.

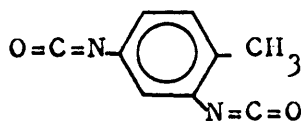
La reacción de entrecruzamiento se llevó a cabo utilizando toluen-di-isocianato como agente entrecruzante, en presencia de dioxano, que actúa como disolvente inerte.

Previamente, el dioxano se secó perfectamente ya que de no ser así los grupos $-C=O$ del toluen-di-isocianato reaccionan con el agua y la reacción de entrecruzamiento no se verifica. Primeramente, el dioxano se secó agitándolo con hidruro cálcico finamente pulverizado filtrándose a continuación y pasándolo a un matraz previsto de refrigerante en donde se hirvió a reflujo en presencia de sodio metal y una mínima cantidad de benzofenona. Después de hervir unas horas, se formó un complejo coloreado de sodio y benzofenona que es indicativo de la ausencia total de agua, en cuyo momento, el dioxano, se destiló en atmósfera totalmente exenta de humedad recogiendo y guardándolo sobre sodio hilado.

El toluen-di-isocianato comercial utilizado para el entrecruzamiento (mezcla de los isómeros:



y



se purificó también previamente a su utilización destilándolo en atmósfera seca.

La operación de entrecruzamiento se efectuó su mergiendo las láminas en dioxano, dentro de un tubo de boca ancha de longitud y diámetro adecuados adicionando a continuación la cantidad conveniente de toluen-di-isocianato. Las láminas se dejaron embeber durante una media hora transcurrida la cual se decantó la mezcla de dioxano y agente entrecruzante y se colocaron las láminas en una estufa a 100-105°C durante una hora, dándose entonces por concluida la reacción.

Primeramente se efectuó el entrecruzamiento de láminas a distintas concentraciones de toluen-di-isocianato al objeto de establecer la concentración óptima de este que favorezca al máximo el entrecruzamiento y con ello el mejoramiento de las propiedades de las láminas. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla XVII, y en ella se puede observar como las propiedades mecánicas de las láminas aumentan a medida que la concentración de toluen-di-isocianato se hace mayor. (fig. 9).

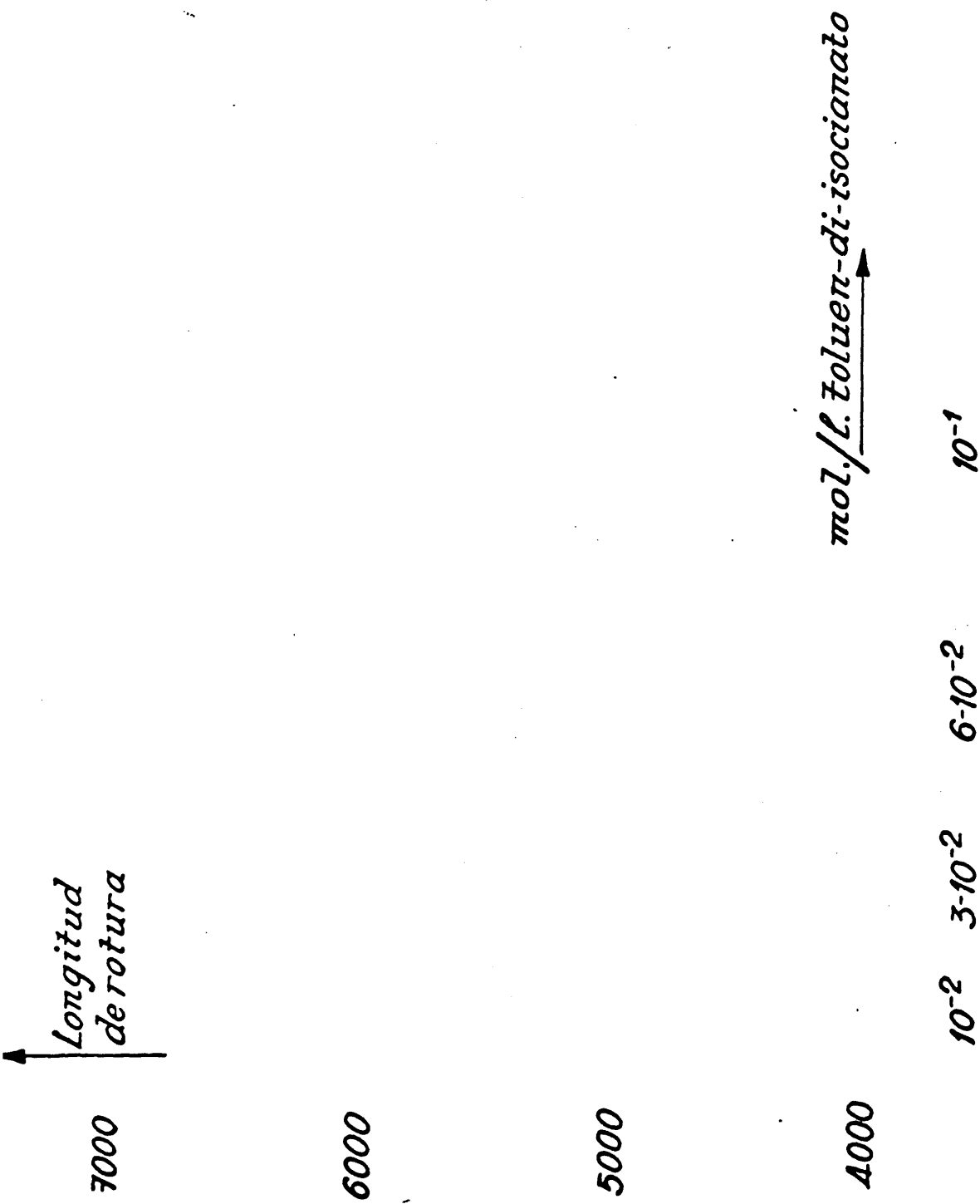


Fig. 9 - Variación de la longitud de la rotura con la concentración de agente entrecruzante.

T A B L A XVII

Variación de las propiedades mecánicas de las láminas entrecruzadas, en función de la concentración de toluendiisocianato.

Concentración (mol/l.)					
de toluendiisocianato	0	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$
Peso hoja, grs.	2,22	2,30	2,27	2,27	2,30
Gramaje, gr/m^2	70,7	73,2	72,3	72,3	73,2
Long. de rotura.	5050	5290	5720	6110	6290
Carga de rotura, Kg.	5,4	5,8	6,2	6,6	6,9
Estallido Müllen	1,55	1,94	1,90	1,94	2,01
Factor de estallido	22,0	26,5	26,4	27,0	27,5
Desgarro Elmendorf	37	24	28	30	26
Factor de desgarro	52,3	32,8	38,9	41,7	55,5
Plegado	6,7	2,5	1,0	1,0	1,0
Alargamiento	2,3	2,3	2,5	2,5	2,6

Una vez estudiada la variación de las propiedades mecánicas con la concentración de toluen-di-isocianato, se procedió al entrecruzamiento de las láminas preparadas a base de pastas injertadas con acrilato de metilo/ acrilamida (70/30) de 87%, 54% y 24% de injerto.

Después de realizado el entrecruzamiento de las láminas, se procedió a medir sus características mecánicas.

Los resultados obtenidos coinciden con lo esperado ya que las propiedades mecánicas de las láminas entrecruzadas son superiores a las que presentaban antes del entrecruzamiento; además estas propiedades son susceptibles de mejorar si se utiliza una concentración mayor de agente entrecruzante. En las Tablas que se presentan a continuación aparecen las características mecánicas de las láminas entrecruzadas con una concentración 10^{-2} de toluen-di-isocianato.

T A B L A XVIII

Características mecánicas de hojas de bisulfito de coníferas con un 87% de injerto de acrilato de metilo/acrilamida (70/30) entrecruzadas con disolución 10^{-2} M de toluendiisocianato.

Peso hoja, grs.	2,38	2,32	2,31	2,31	2,98
Gramaje, gr/m^2	75,8	73,9	73,6	73,6	94,9
Carga de rotura	2,1	2,2	3,9	2,5	6,6
Long. de rotura	1850	1990	3530	2230	4620
Estallido Müllen	0,0	0,82	1,13	1,19	1,95
Factor de estallido		11,1	15,4	16,3	31,6
Desgarro Elmendorf	44	33	32	12	30
Factor de desgarro	58,0	44,7	43,5	16,3	31,6
Plegado	1,3	1,5	1,0	0,8	0,5
Alargamiento	1,5	1,8	2,2	1,6	2,7

T A B L A XIX

Características mecánicas de hojas de bisulfito de coníferas con un 54% de injerto de acrilato de metilo/acrilamida (70/30) entrecruzadas con disolución 10^{-2} M de toluendiisocianato.

Peso hoja, grs.	2,21	2,22	2,20	2,20	2,17
Gramaje gr/m ²	70,4	70,7	70,0	70,0	69,1
Carga de rotura, Kg.	2,1	3,4	4,8	5,4	4,0
Long. de rotura	1940	3180	4540	5120	3860
Alargamiento	1,6	2,5	3,1	3,3	1,8
Estallido Müllen	0,62	0,92	1,43	1,85	1,64
Factor de estallido	8,8	13,0	20,4	26,4	23,8
Desgarro Elmendorf	28	32	38	26	26
Factor de desgarro	39,8	45,3	54,3	37,1	37,6
Plegado	1,5	2,5	2,5	2,0	2,0

T A B L A XX

Características mecánicas de hojas de bisulfito de coníferas con un 24% de injerto de acrilato de metilo/acrilamida (70/30) entrecruzadas con disolución 10^{-2} M de toluendiisocianato.

Peso hoja, grs.	2,20	2,24	2,25	2,25
Gramaje, gr/m ²	70,0	71,3	71,7	71,7
Carga de rotura, Kg.	1,5	2,7	5,3	6,1
Long. de rotura	1430	2550	4960	5700
Alargamiento	1,8	2,1	2,8	2,9
Estallido Müllen	0,0	0,60	1,92	2,23
Factor de estallido		8,4	26,8	31,1
Desgarro Elmendorf	36	38	36	30
Factor de desgarro	51,4	53,3	50,2	41,8
Plegado	1,0	3,5	6,5	8,0

Además del aumento de las características mecánicas de las láminas entrecruzadas con respecto a las no entrecruzadas, es importante hacer notar el aumento también de la estabilidad dimensional. La variación superficial del papel es una consecuencia de su propia estructura que le permite dilatarse en el aire húmedo y contraerse en atmósfera seca. Esto tiene una importancia capital en ciertas clases de papel de impresión ya que al variar sus dimensiones acusa diferencias de registro cuando este se lleva a cabo en sucesivas etapas por lo que es deseable que estos tipos de papel tengan la máxima estabilidad posible. Con las láminas injertadas y entrecruzadas, hemos realizado pruebas de estabilidad dimensional encontrando que son mucho más estables que las láminas no entrecruzadas.

Para observar esto, hemos tomado tiras de distintas láminas y las dejamos ambientar a un 65% de humedad durante dos días haciendo a continuación dos señales a una distancia de 20 cm. Después se colocaron las tiras en ambientes de 35% y 90% de humedad durante dos días en cada uno y finalmente de nuevo en el de 65%. Después de estar las tiras en cada ambiente el tiempo indicado, se midieron las variaciones de las señales observándose, como se ha dicho, que estas fueron superiores para las láminas no entrecruzadas.

II. REACCIONES DE INJERTO DIRECTAS EN LAMINAS CELULOSICAS.

La mayoría de los métodos revisados al principio del presente trabajo, para obtener copolímeros de injerto de celulosa, pueden ser aplicados para injertar directamente sobre lámina. El método del ion cerio es especialmente fácil de adaptar para injertos sobre lámina, razón por la cual hemos elegido también éste método para efectuar el injerto de monómeros vinílicos directamente sobre láminas celulósicas ya formadas.

a) Preparación de los injertos.

La preparación de los injertos sobre láminas se realizaron sumergiendo éstas en una solución acuosa del monómero, dentro de un tubo de longitud y anchura determinadas, que iba provisto de una boca de cierre y dispositivo para hacer vacío y pasar nitrógeno. De los reactivos que intervienen en la reacción, los mismos que para las reacciones en pasta de celulosa, el ion cerio es siempre el último en adicionarse; después de lo cual se sumergía el recipiente de reacción en un vaso Dewar con aire líquido para congelar toda la masa, conseguido lo cual se hacía vacío en el tubo. Esta operación se repetía un nú-

mero suficiente de veces para que la reacción transcurriera con éxito lo cual es función del monómero o mezcla de monómeros a injertar. Finalmente se descongelaba la masa de reacción y se llevaba a temperatura ambiente a la cual tenía lugar la reacción de injerto manteniendo siempre el tubo en constante agitación. La velocidad de injerto varía con el tipo de monómero a injertar, la temperatura y la concentración del catalizador.

Para monómeros tales como acrilato de metilo o la mezcla acrilato de metilo/acrilamida, se alcanzan porcentajes de injerto elevados ya a bajas concentraciones de monómeros en la disolución obteniéndose resultados satisfactorios sin necesidad de tomar excesivas precauciones por su enorme facilidad de verificar reacciones de este tipo, no ocurriendo lo mismo en el caso de utilizar acrilonitrilo como monómero el cual es más sensible a la presencia de aire en el seno de la reacción por lo que exige trabajar en condiciones sumamente estrictas de atmósfera inerte. Los porcentajes de injerto que se obtienen con este último monómero son inferiores a los obtenidos con acrilato de metilo o acrilato de metilo/acrilamida a la misma concentración y la cantidad de homopolímero formado es también mucho mayor.

Estos injertos en lámina se llevaron a cabo sobre lá-

minas celulósicas a base de pastas de eucalipto de Kraft y se utilizaron distintos monómeros o mezclas de estos tal como puede verse en la tabla XXI en donde se recogen también los tipos de ensayos mecánicos efectuados y los resultados numéricos de los mismos. En dicha tabla se incluye una columna en la que aparece el valor numérico del ensayo de la hoja no injertada, que sirve como término de comparación para el obtenido experimentalmente con las láminas injertadas.

Es de hacer notar que para la realización de estos injertos sobre lámina, es necesario partir de láminas de pastas blanqueadas. Hemos hecho intentos para injertar en superficies no blanqueadas habiendo resultado éstos fallidos debido a que el ion cerio, por su enorme poder oxidante, ataca antes a los residuos de lignina que a la fibra celulósica destruyendo la lámina sin que se produzca injerto.

b) Estudio de las características mecánicas.

Una vez obtenidas las láminas injertadas directamente sobre las mismas, por el procedimiento indicado, se midieron las características mecánicas de forma análoga a la efectuada para láminas a base de pasta de celulosa injertada, según los procedimientos ya descritos. Los resultados experimentales obtenidos, ponen de manifiesto la efi-

ciencia y utilidad de éste procedimiento para mejorar las características mecánicas de las láminas.

En las figs. 10 y 11 se puede ver como a medida que crece el porcentaje de injerto de acrilato de metilo/acrilamida en la lámina, aumenta también la longitud de rotura y la presión de estallido respectivamente. El citado aumento de propiedades mecánicas se observa también en otros tipos de ensayos para láminas injertadas con diferentes monómeros tal como se puede ver en la tabla XXI.

Es de hacer notar que, en este tipo de injertos en lámina, las propiedades mecánicas mejoran a medida que aumenta el porcentaje de injerto en contraposición con lo que sucede en el caso de láminas preparadas a base de pastas injertadas, en las que las características mecánicas disminuyen al aumentar el porcentaje de injerto tal como se ha indicado.

Aunque a primera vista esto pudiera sorprendernos se puede explicar si se tiene en cuenta que los procedimientos de obtención de láminas injertadas son totalmente distintos en uno y otro caso. En el primer tipo de láminas se realiza el injerto antes de la preparación de la hoja; el material celulósico base se encuentra modificado por medio de monómeros acrílicos introducidos en la matriz celulósica y las características mecánicas de los papeles preparados

T A B L A XXI

Injertos en lámina; resultados experimentales

Tipo de ensayo	Monómero	Relación monomérica	Ce(IV) mol/l.	grs. monómero por 100 ml.	Valor del ensayo para el testigo	Valor experimental del ensayo	% injerto
ESTALLIDO	Acrilato de metilo/acrilamida	40/60	$1,8 \times 10^{-3}$	3	39,0	16,1	90
		60/40				37,9	141
		80/20				48,1	182
		90/10				57,2	236
ALARGAMIENTO	"	40/60	$1,8 \times 10^{-3}$	3	4,7	2,2	103
		60/40				2,3	178
		80/20				4,4	192
		90/10				5,7	230
LONGITUD DE ROTURA	"	40/60	$1,8 \times 10^{-3}$	3	5990	3460	103
		60/40				5890	178
		80/20				6980	192
		90/10				7910	230
DESGARRO	"	40/60	$1,8 \times 10^{-3}$	3	57,0	44,9	79
		80/20				55,8	152
		70/30				84,2	190
		90/10				106,0	215
ALARGAMIENTO	Acrilo-nitrilo	--	$1,8 \times 10^{-3}$	3	4,7	1,9	31
						2,3	60
						2,0	66
						2,4	74

T A B L A XXI (Continuación)

Tipo de ensayo	Monómero	Relación monomérica	Ce(IV) mol/l.	grs. monómero por 100 ml.	Valor del ensayo para el testigo ensayo	Valor experimental del	% injerito
LONGITUD DE ROTURA	Acrilo-nitrilo	--	$1,8 \times 10^{-3}$	2,0		4510	31
				3,5		5920	60
				2,5	5990	6570	66
				4,0		6820	74
				4,5		7750	76
ESTALLIDO	"	--	$1,8 \times 10^{-3}$	1,5		11,9	19
				2,0		12,5	23
				2,5	39,0	14,8	41
				3,0		21,2	59
				3,5		25,0	63
				4,0		26,2	77
ALARGAMIENTO	Acrilato demetilo		10^{-3}	1,0		3,9	39
				1,5		4,3	53
				2,5	4,7	4,5	96
				3,0		7,1	150
				4,0		7,1	175
LONGITUD DE ROTURA	"		"	1,0		3050	39
				1,5		3220	53
				2,5	5990	3740	96
				3,0		4140	150
				4,0		4763	175

T A B L A XXI (Continuación)

Tipo de ensayo	Monómero	Relación monómerica	Ce(IV) mol/l.	grs. monómero por 100 ml.	Valor del ensayo para el testigo	Val α experimental del ensayo	% injerito
DESGARRO	Acrilato de metilo	-	10 ⁻³	4,0		70,4	50
				1,5		84,5	70
				2,0	57,0	81,3	81
				2,5		94,7	99
				3,0		166	193
				4,0			
ESTALLIDO	"	-	10 ⁻³	1,0		26,9	47
				1,5		30,8	59
				2,0	39,0	33,5	90
				2,5		35,0	115
				3,0		36,9	118
				4,0		43,3	193

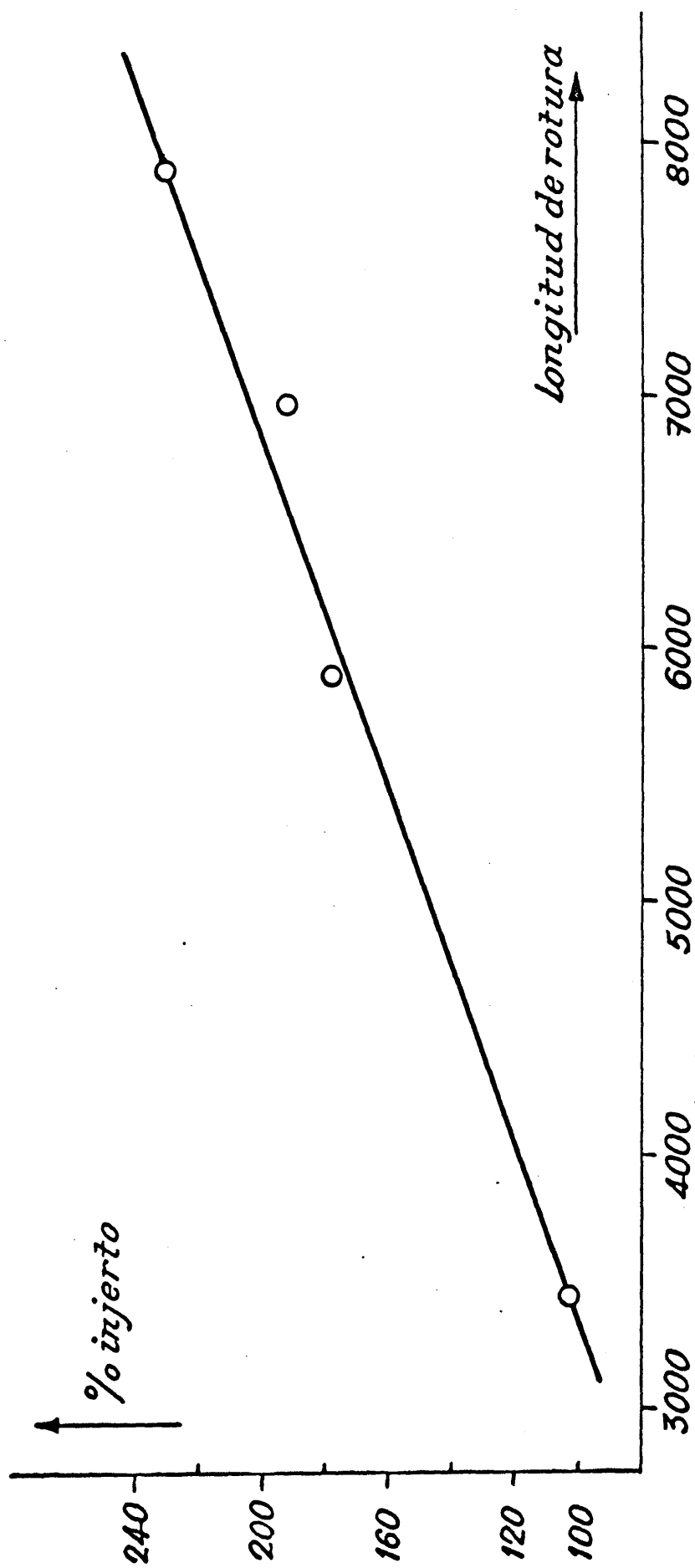


Fig.10 - Aumento de la longitud de rotura con el % de injerto.

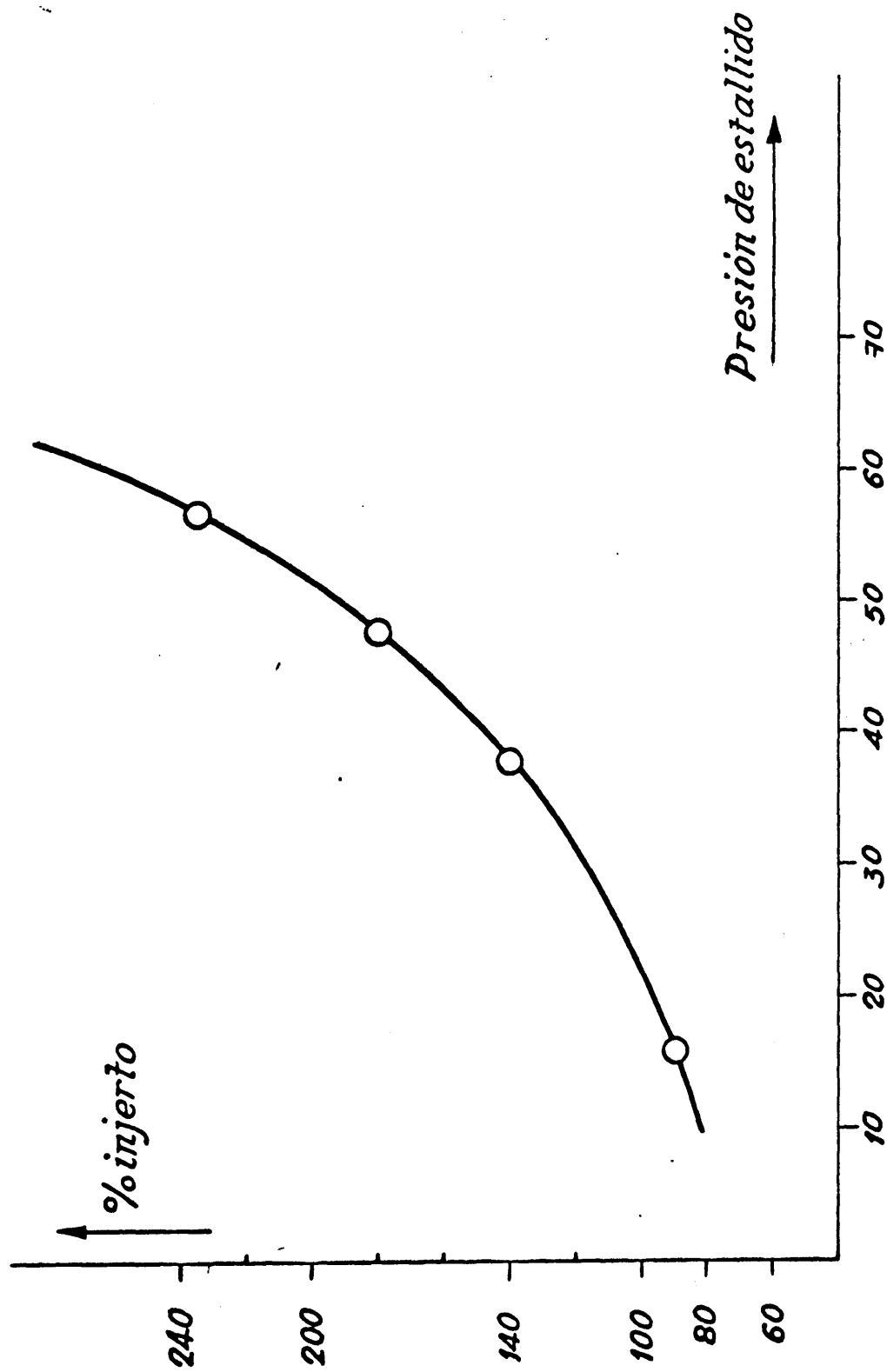


Fig. 11 - Aumento de la presión de estallido con el % de injerto

con estas pastas vendrán preestablecidas por la naturaleza y propiedades de estas.

Las láminas se forman a base de la superposición de fibras de celulosa con un alto contenido inicial en agua que se va perdiendo progresivamente durante la operación de secado. La consistencia de la hoja terminada depende de la unión de las fibras entre sí lo cual se verifica por medio de puentes de hidrógeno cuando el porcentaje de agua es del 20 al 25% en peso, de acuerdo con el criterio hoy ampliamente admitido (26).

El número de átomos de C de los grupos C-OH de la cadena celulósica en los que se encuentran ancladas las cadenas laterales injertadas son los mismos tanto que el porcentaje de injerto sea alto como bajo, pero en el caso de porcentajes de injerto más elevados, la longitud de las ramas laterales de copolímero son mayores por lo que se interpondrán entre las cadenas de celulosa, evitando la unión de estas con más eficacia que cuando el porcentaje de injerto es más bajo. Por consiguiente, y debido a esta causa, al aumentar el porcentaje de injerto disminuyen las propiedades mecánicas.

En el caso de las láminas injertadas sobre papel, el proceso de formación de las mismas es totalmente distinto ya que el injerto se verifica sobre láminas ya formadas a base de celulosa no injertada. Una vez realizada la operación de injerto sobre las láminas, existen dos factores com-

petitivos responsables de las características mecánicas que estas presentan; por un lado el carácter entrecruzante del monómero, aumentando la resistencia del papel, y la absorción de agua por otro, debido al carácter hidrofílico del monómero, que por el contrario disminuye las características.

Esto explica el comportamiento que muestran estas láminas injertadas ya que, como se puede ver en los datos experimentales que aparecen en la tabla XXI, y esto sucede para todos los monómeros empleados, a porcentajes de injerto bajos, las características mecánicas son inferiores a las del testigo debido a que el segundo factor predomina sobre el primero. Sin embargo, a medida que aumenta el porcentaje de injerto, el primer factor también aumenta llegando a predominar sobre el segundo, aumentando las características mecánicas rápidamente, las cuales alcanzan los valores de las láminas originales primero y las sobrepasan después sobradamente.

Así pues, y tal como hemos indicado más arriba, el injerto de monómeros acrílicos sobre láminas de papel, es un procedimiento adecuado para la obtención de láminas con propiedades mecánicas muy superiores a las de los papeles normales y además, con la elección adecuada de la cantidad y tipo de monómero así como de las condiciones de reacción, se puede obtener una lámina con un porcentaje de injerto deseado a la que corresponden unas características mecánicas previamen-

te establecidas.

Este procedimiento de injerto directo sobre lámina de papel de monómeros vinílicos, es también especialmente adecuado para la obtención de láminas de papel injertado con monómeros que llevan grupos ionizables o susceptibles de convertirse en tales, dando lugar así a láminas de cambio iónico a base de celulosa que presentan a la par de unas propiedades electroquímicas adecuadas, propiedades mecánicas excelentes para este tipo de sustancias. Mediante el método del ion cerio, se han obtenido membranas de cambio iónico de excelente calidad injertando sobre papel monómeros vinílicos adecuados. En el transcurso de ésta Memoria nos ocuparemos con detalle de la preparación y estudio de dichas membranas.

III.- DEGRADACION DE LAS LAMINAS INJERTADAS POR ATAQUE DE MICRO-ORGANISMOS.

Del mismo modo que otros productos naturales, la celulosa es susceptible de degradación por numerosos microorganismos. Este hecho constituye una realidad ciertamente importante en el campo de la investigación biológica y también una seria limitación desde el punto de vista de las aplicaciones de la celulosa (18) y los productos manufacturados a partir de ella.

La desintegración de la celulosa en la naturaleza se lleva a cabo casi en su totalidad por microorganismos y otras formas inferiores de vida. Aunque la celulosa es resistente a la mayoría de los agentes químicos y a los jugos digestivos de los animales superiores, es descompuesta perfectamente por un gran número y variedad de microorganismos. La química del proceso de descomposición depende del organismo degradante y de las condiciones de descomposición. (19).

Debido a la enorme importancia que la degradación de la celulosa tiene tanto en el campo de la tecnología de este producto y sus derivados como desde el punto de vista del ciclo del CO_2 en la naturaleza, desde hace mucho tiempo se han llevado a cabo numerosos estudios con el fin de es-

clarecer el mecanismo de este proceso; sin embargo el proceso biológico de degradación de la celulosa no está ni mucho menos aclarado (20). Se puede decir no obstante, que las cadenas poliméricas de la celulosa se descomponen por medio de la "celulasa" en glucosa, celobiosa, trazas de celotriosa, celotetrosa y probablemente oligosacáridos superiores. Posteriormente la celobiosa y los sacáridos superiores se descomponen degradándose progresivamente hasta dar glucosa. Tampoco se puede establecer con seguridad si la celobiosa es una encima homogénea o está constituida por dos o más componentes.

Los problemas relacionados con láminas celulósicas y microorganismos son de muy diversa índole. Estos pueden comenzar ya durante el proceso de preparación de papel, habiéndose agudizado de una manera notable en los últimos años en los que, por necesidades de tipo económico, el agua utilizada para formar la suspensión de fibras en la fabricación de las láminas, se vuelve a recircular utilizándose para una nueva operación. Como consecuencia de esto, el agua se va enriqueciendo progresivamente en hemicelulosas, sustancias nitrogenadas y sales de lejías de las pulpas dando lugar a un líquido extraordinariamente favorecedor del crecimiento de microorganismos (21). Después de un cierto tiempo de circulación continua de agua aparecen colo-

nias de microorganismos que se pueden depositar en cualquier parte del circuito, tuberías o válvulas, ocasionando un estrechamiento en el cordón del caudal de agua con pérdida considerablemente de energía, o bien en la parte inferior de la rejilla formando gotas espesas que se incorporan a la lámina celulósica.

La problemática del papel y los microorganismos destructores del mismo, continúa y se agudiza más cuando el papel ha sido ya preparado y utilizado para sus múltiples aplicaciones. Los mayores problemas surgen en papeles almacenados tales como libros o documentos que, debido a su constante y prolongada exposición a la atmósfera, están permanentemente expuestos a la acción destructora de estos agentes. De la magnitud del problema hablan elocuentemente el extraordinario número de investigaciones que se han llevado a cabo en todos los países para la preservación del papel contra el ataque de microorganismos no sólo por empresas privadas sino también entidades de tipo estatal siendo pioneras en este campo la British Research Associations, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, American Institute of Paper Chemistry y posteriormente la UNESCO.

Puesto que las láminas preparadas por nosotros mediante los métodos descrito, lo han sido a partir de celulosa modificada, que representa un material nuevo y de especiales características. Dichas láminas se han sometido al análisis

de resistencia contra el ataque de microorganismos al objeto de estudiar la influencia que los materiales introducidos en la cadena celulósica, de distinta naturaleza a esta, tienen sobre la degradación por micro-organismos.

Los procedimientos utilizados actualmente para el estudio del ataque de los microorganismos a la celulosa y derivados, son de índole muy diversa habiéndose realizado recientemente (23) una amplia revisión de los mismos. El método seguido en nuestros ensayos es el de las cajas Petri que es también el más utilizado en la actualidad y su uso data del año 1934 en que fué dado a conocer por C. Thon y col.

Los papeles objeto de ensayo se trocearon en tamaños de 5 por 5 cm. El número de muestras puede ser de tantas como se deseen pero cada una se colocará en su correspondiente caja Petri sobre la cual se extiende el medio de cultivo adecuado (24).

El medio de cultivo se prepara con arreglo a la siguiente composición:

Nitrato amónico (NH_4NO_3), grs.	3,0
Fosfato ácido de potasio (K_2HPO_4), grs.	2,0
Fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4), grs.	2,5
Sulfato magnésico ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), grs.	2,0
Agar, grs.	20,0
Agua, ml.	1.000,0

Estos reactivos deben de poseer un grado de pureza de acuerdo con las normas del Comité de reactivos de la American Chemical Society.

Se colocaron todos los ingredientes en un matraz Erlenmeyer que se calentó en un baño de agua hasta que se fundió toda la masa; a continuación se echaron 25 ml. en un tubo de ensayo y se prepararon tantos tubos como muestras de las láminas se iban a someter a ensayo. Estos tubos se cerraron con algodón estéril y se metieron en un autoclave a 121°C durante 20 minutos después de lo cual se extendió el contenido de cada tubo en una caja Petri estéril y se dejó solidificar. Una vez logrado ésto, se colocó en cada caja Petri una muestra de la lámina objeto del ensayo.

El paso siguiente fué la inoculación con la suspensión de esporas del microorganismo; el utilizado fué *Aspergillus Niger*. La cantidad de suspensión de inóculo adicionada fué de 3 ml. y la suspensión al 1%. La inoculación se realizó bajo las condiciones de esterilidad ambiental adecuada.

Una vez realizada la inoculación, se dejaron a incubar las muestras en una estufa a 28 grados durante 14 días después de los cuales se da por concluída la experiencia.

La estimación del ensayo es puramente visual considerando un papel adecuadamente protegido si/no ha tenido lugar crecimiento y no protegido en caso contrario. La resistencia relativa al ataque por microorganismos se evalúa por compa-

ración de las muestras ensayadas. En nuestros ensayos el patrón de comparación fué papel a base de celulosa pura.

Se ha indicado (25) que las fibras injertadas con monómeros vinílicos resisten el ataque a los microorganismos y los resultados obtenidos en nuestras experiencias así lo demuestran ya que el crecimiento de estos es mucho menor en las láminas a base de celulosa injertada que en los preparados a base de celulosa pura. El efecto de los monómeros vinílicos es el de inhibir el crecimiento de dichos microorganismos aunque no siempre se impide totalmente debido a que en los papeles a base de celulosa injertada existen cadenas de celulosa que no están injertadas y constituyen de esta forma la fuente carbonada necesaria para el metabolismo y crecimiento del microorganismo. La elevada selectividad y el carácter celulolítico del *Aspergillus Niger* le permite seleccionar claramente las fibras injertadas de las no injertadas metabolizando las no injertadas y dejando intactas las primeras.

Por otra parte el que esto sea así lo demuestra el hecho de que con las muestras injertadas directamente sobre la lámina, el crecimiento del *Aspergillus Niger* es prácticamente nulo debido a que aquí las cadenas de celulosa de la superficie del papel, están fuertemente injertadas y el microorganismo no consigue metabolizar éstas por lo que al



Fig. 12.- Láminas celulósicas sometidas al ataque de *Aspergillus Niger*.

- 1 - Lámina de celulosa pura (testigo)
- ② ① ③ 2 - Lámina preparada a base de celulosa injertada con un 54% de acrilato de metilo/acrilamida.
- 3 - Lámina preparada a base de celulosa injertada con un 54% de acrilonitrilo/acrilamida.

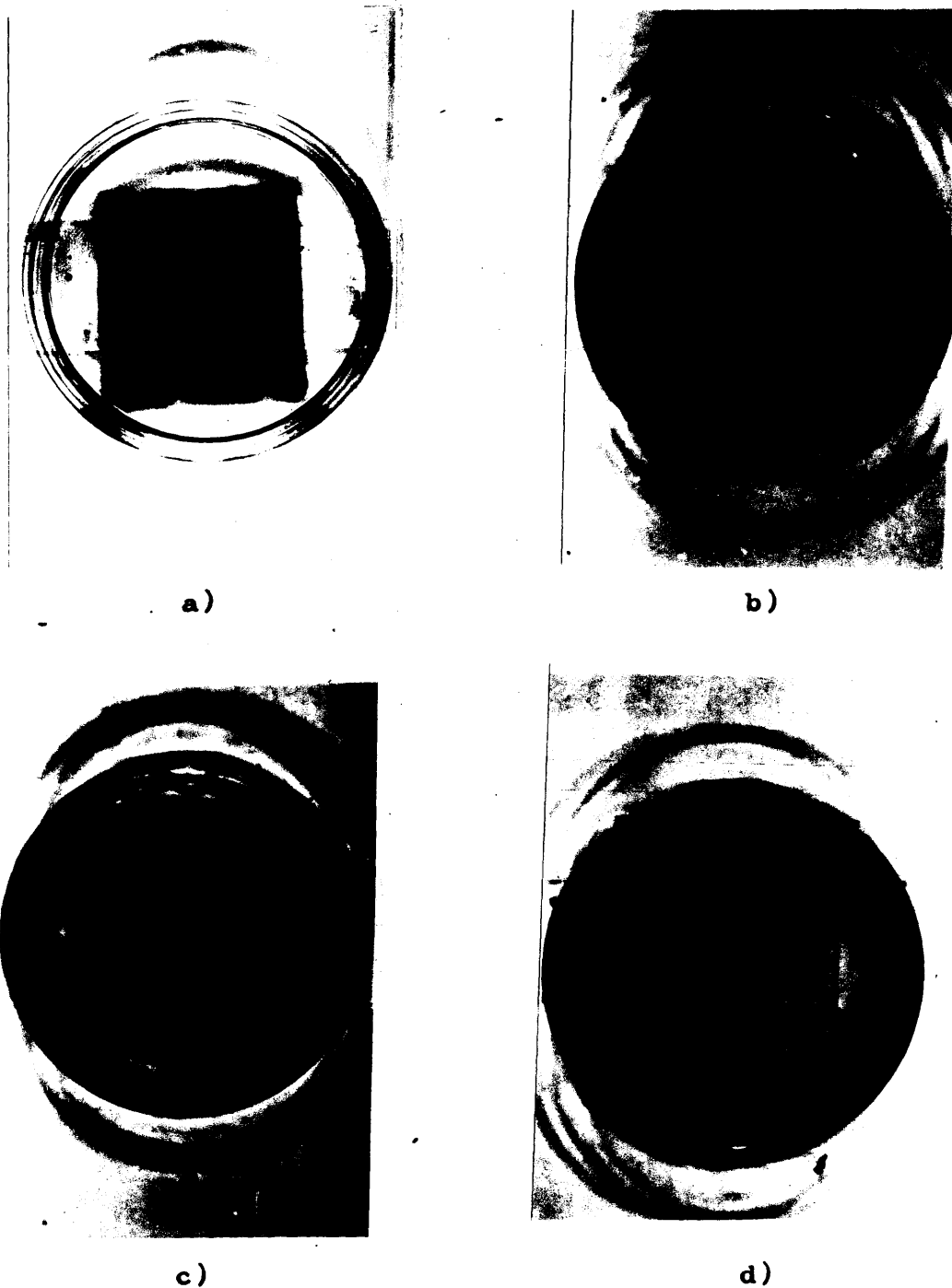


Fig. 13.- Láminas celulósicas sometidas al ataque de *Aspergillus Niger*. a) Lámina de celulosa pura (testigo); b), c) y d) Láminas injertadas con acrilonitrilo, acrilato de metilo/acrilamida y acrilato de metilo respectivamente, directamente sobre láminas ya formadas.

no llegar a capas más profundas en que la celulosa ésta más pura, termina por morirse. De esta forma estas láminas de papel permanecen inalteradas demostrándose así el carácter resistente de las mismas al ataque por microorganismos.

IV.- PREPARACION DE MEMBRANAS DE CAMBIO IONICO.

Es difícil dar una definición completa de lo que es una membrana, que cubra todas las facetas de su comportamiento. El estudio sistemático de los fenómenos de transporte a través de membranas comienza en el año 1930 con las investigaciones de van't Hoff sobre la presión osmótica. Este introduce el término "membrana semipermeable" como una pared ideal que es permeable para un componente de una mezcla mientras que tiene que ser impermeable para el resto de los componentes.

Bajo la influencia positiva de los éxitos de la teoría de van't Hoff, los esfuerzos se centraron en la obtención y estudio de las membranas semipermeables, problemas que resueltos desde el punto de vista de su aplicación práctica, trajeron como consecuencia que los estudios acerca de membranas quedaron relegados a un término muy secundario.

En la actualidad las membranas semipermeables son tan sólo un caso extremo dentro de la enorme cantidad de membranas conocidas. Mucho más interesantes son las membranas que permiten el paso a su través de más de un componente, apareciendo entonces interesantes e inesperados fenómenos.

Así por ejemplo un componente que se encuentra a baja concentración en una fase, puede pasar a otra en que esté a concentración superior, en contra de su propio gradiente de concentración. Estos fenómenos son siempre debidos a la acción específica combinada de las moléculas que se difunden y la membrana (28).

El impulso alcanzado en los últimos años en el ámbito de la investigación de membranas proviene sin duda alguna del campo de la biología. Las células vivas mantienen un intercambio constante de materia con sus alrededores conservando diferentes concentraciones en los espacios intra- y extra-celular ejerciendo la membrana una función reguladora extremadamente compleja, ya que dosifica el transporte de materia a su través según las necesidades de su función vital. En muchos casos la membrana celular tiene que transportar componentes a su través en contra del gradiente de actividad de estos. Según la terminología de Schlögl (29) las membranas hacen la función de "barreras", exclusas y bombas impelentes".

Para describir una membrana en términos simples, esta debe considerarse como una fase, normalmente heterogénea, que actúa como una barrera al flujo de especies iónicas y moleculares presentes en el líquido y/o vapor en contacto con las paredes de la misma.

Desde el punto de vista funcional, sin embargo, una membrana no se puede considerar como tal cuando es totalmente inactiva y su función se limita tan sólo a constituir una barrera entre dos fases o disoluciones. No obstante, es muy difícil encontrar una membrana, tanto natural como artificial, que no contenga o bien grupos iónicos fijos, tal como ocurre en las membranas de cambio iónico típicas, o absorbidos, como en el caso de algunos sistemas coloidales.

La presencia de grupos iónicos y poros (espacios ocupados por agua), confiere a la membrana unas características y comportamiento especiales que se han generalizado bajo las denominaciones de "permselectividad" y "semipermeabilidad" (30). La magnitud que controla la primera es el número de transporte \bar{t}_i mientras que la segunda viene determinada por el coeficiente de relajación σ (relación entre la presión hidrostática necesaria requerida para impedir el flujo de volumen y la que sería necesaria si la membrana fuera totalmente semipermeable) (31-33).

Las membranas de poro grueso no son ni permselectivas ni semipermeables, mientras que las de poro fino son semipermeables pero pueden no ser permselectivas si el número de grupos iónicos fijos es pequeño. Las membranas de poro fino y elevado número de cargas fijas, presentan valores

elevados \bar{t}_i y σ , siendo estas las características básicas de las membranas denominadas "cambiadoras de iones" de extraordinaria importancia práctica.

Las membranas de cambio iónico en contacto externo con disoluciones de electrólitos presentan un comportamiento totalmente distinto y diferenciado al de membranas no cambiadoras de iones. En virtud de los grupos iónicos presentes en la membrana, negativos ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, etc.) en el caso de membranas cambiadoras catiónicas y positivos ($-\text{NH}_3^+$, >NH_2^+ , $-\text{N}^+$, etc.) en el caso de membranas aniónicas, la membrana ejerce un efecto de repulsión de tipo electrostático frente a los co-iones (iones del mismo signo, positivos o negativos, que los grupos fijos en la membrana). La magnitud de esta repulsión es función de la concentración externa de electrólito. A concentraciones pequeñas, la cantidad de co-iones en la fase membrana es prácticamente cero pero va aumentando a medida que la disolución externa se hace más concentrada. En las membranas de cambio iónico para un número dado de cargas fijas constante, la cantidad de co-iones es inferior a la de contra-iones (iones de carga opuesta a los grupos fijos) mientras que en las membranas no cambiadoras, al no existir grupos fijos en la fase de membrana, la distinción entre co-iones y contra-iones no existe pues el número de cargas de signos opuestos es el mismo. En el caso

en que las membranas estén en contacto con disoluciones de no electrólitos, el comportamiento de éstas es idéntico trátase de membranas cambiadoras de iones o no. En este caso, el factor que gobierna la absorción de los no electrólitos es el tamaño relativo de la sustancia permeable con respecto al tamaño de poro de la membrana. La capacidad de repulsión de co-iones de la membrana cambiadora es la responsable de la permselectividad de la membrana.

El éxito de una operación en la que una membrana de cambio iónico juega el papel fundamental, depende de la elección adecuada de la membrana. La membrana deberá cumplir la serie completa de requisitos impuestos por la operación a realizar.

Una condición muy importante que debe cumplir una membrana es que sea químicamente estable a disoluciones salinas de diferentes pH así como a disoluciones que contengan disolventes orgánicos o agentes oxidantes. La membrana no debe alterarse en presencia de disoluciones con agentes activos tales como detergentes. Junto con la estabilidad química, debe poseer una resistencia mecánica adecuada a la par con una baja resistencia eléctrica. Estas dos últimas magnitudes son mutuamente opuestas ya que se puede aumentar la resistencia mecánica con un mayor espesor de la membrana pero esto lleva consigo también un aumento en la resistencia

eléctrica; por consiguiente a la hora de la elección de una membrana, se debe de buscar una situación de compromiso entre ambos factores. Otra condición importante a cumplir por la membrana es que posea suficiente estabilidad dimensional a diferentes condiciones de humedad. Adecuada flexibilidad, es otra propiedad que la membrana debe poseer para que permita una fácil manipulación sin que se deteriore, durante las operaciones de montaje, desmontaje, almacenamiento, etc.

Otras propiedades deseables son: a) elevada selectividad incluso a elevadas concentraciones salinas, b) baja difusión y c) bajo transporte electro-osmótico de agua.

A la hora de la elección de una membrana o la preparación de la misma, es necesario aceptar una situación de compromiso ya que al aumentar una determinada magnitud se disminuyen otras que son de carácter opuesto. Una elevada molaridad de grupos fijos en la membrana, satisface las condiciones a) y b) antes expuestas lográndose a la par una resistencia eléctrica pequeña y una cantidad de agua apreciable en la fase de membrana. Sin embargo, una elevada proporción de agua en la fase de membrana afecta de forma negativa la condición c). La capacidad y el contenido en agua son dos importantes características de una membrana que junto con otras, son controlables según las con-

diciones de preparación de las mismas de acuerdo con los procedimientos desarrollados con sustancias apropiadas en los últimos años y que permiten preparar membranas con propiedades y características específicamente determinadas y preconcebibles (30,34,35,39,40,58,59,66).

Los diferentes métodos de preparación de membranas de elevada capacidad electroquímica, desarrollados en los últimos años por distintos grupos de trabajo, tienen como base la impregnación de moléculas de polielectrólitos activos en una matriz inerte una vez que esta se ha formado. Esta matriz puede ser de colodión (44-46) o de un alto polímero inerte (47,48). Otro método ~~semanal~~ utilizado es formar una membrana prensando una mezcla homogénea, e íntimamente mezclada entre sí, de un cambiador de iones granulado o pulverizado con un alto polímero inerte (49,50).

Se han obtenido membranas cambiadoras muy útiles con cambiadores de iones sobre láminas o papel de pergamino (51-53), y también se obtienen membranas cambiadoras con excelentes propiedades mecánicas mediante injertos sobre films de polietileno (54). Utilizando métodos de polimerización por adición, se han conseguido preparar membranas homogéneas por dos procedimientos diferentes: estando presentes los grupos iónicos en la mezcla inicial polimerizable o incorporando los grupos iónicos a la matriz polimérica des-

pués de la polimerización (55). Se ha descrito también la preparación de membranas cambiadoras a base de caucho, combinando distintas clases de caucho con resinas cambiadoras (56) y por degradación térmica y oxidativa de alcohol polivinílico (57).

Los cambiadores de ion basados en polímeros sintéticos suelen utilizar matrices que, en conjunto, son de carácter hidrofóbico y sólo los grupos iónicos en ellas "anclados", son de naturaleza hidrofílica y accesibles a los electrolitos. Los cambiadores de ion basados en materiales celulósicos deben poseer ciertas ventajas respecto a los sintéticos, en virtud de la naturaleza fibrosa e hidrofílica de la matriz polielectrolítica (42). Estos factores ejercen una influencia considerable, especialmente en la cinética del cambio iónico. Así, los grupos funcionales de los cambiadores celulósicos son más fácilmente accesibles, ya que el tamaño de partícula de las resinas sintéticas más pequeño obtenible prácticamente, no puede aproximarse al diámetro de la fibra. Todo esto tiene importantes consecuencias: mayor capacidad para iones grandes (como proteínas, ácidos nucleicos, etc.) y mayor homogeneidad de hinchamiento en la matriz celulósica.

El uso de productos naturales como materiales básicos para obtener cambiadores de iones fué abandonado hace algunas décadas en favor de los polímeros sintéticos, pero desde

hace unos pocos años se ha renovado el interés en la celulosa como portadora de grupos funcionables ionizables (60). De esta forma, se han conseguido preparar membranas que no son simples mezclas físicas de celulosa impregnada en cualquier compuesto iónico sino auténticas modificaciones químicas de la celulosa. Los procedimientos utilizados para la introducción de grupos iónicos en la matriz celulósica se basan en la capacidad de la cadena de celulosa para generar radicales libres por una serie de procedimientos de distinta naturaleza, ya discutidos en otro lugar de esta Memoria.

Se han preparado membranas de cambio iónico impregnando papel con polímeros de condensación de formaldehído (61) y por copolimerización de ácido acrílico o mezclas de acrilato de metilo y acrilonitrilo sobre papel (62).

Utilizando el método del ion cerio, se han preparado (63,64) membranas de cambio iónico catiónicas y aniónicas por copolimerización de monómeros susceptibles de convertirse en grupos iónicos, sobre papel de pergamino. Aprovechando las excelentes propiedades mecánicas del papel pergamino, se han preparado membranas catiónicas y aniónicas a base de copolímeros instéticos de alil-celulosa (25). Las reacciones de copolimerización se realizaron con ácido metacrílico (membranas catiónicas) o con una mezcla de 4-vinil-piridina y acrilonitrilo seguida de cuaternización

con bromuro de butilo (membranas aniónicas).

La preparación de las membranas de cambio iónico a partir de celulosa modificada, que constituyen el objeto de nuestro estudio, ofrece interesantes aspectos. Por una parte, la síntesis propiamente dicha de las mismas, constituye una aportación positiva al campo de este tipo de sustancias ya que dada la naturaleza fibrosa de la celulosa, esta se puede aprovechar para la preparación de membranas de cambio iónico con propiedades y características específicas si se conocen y controlan perfectamente las distintas variables que influyen en las reacciones de injerto.

Una vez preparadas las membranas, según los procedimientos que se expondrán a continuación, es necesario el estudio de sus propiedades electroquímicas para que, con arreglo a estas, podamos conocer el alcance de la utilidad de las mismas en un proceso concreto.

Este estudio de las propiedades electroquímicas de las membranas además de la importancia que tiene desde el punto de vista práctico, ofrece también un extraordinario interés teórico ya que, puesto que se trata de sustancias nuevas, es necesario para su perfecto conocimiento el estudio de las variables que condicionan su comportamiento. Estas membranas de cambio iónico que vamos a estudiar son de tipo heterogéneo tanto química como físicamente consideradas.

en contraposición con las membranas preparadas corrientemente a partir de polímeros sintéticos que son homogéneas (35).

a) Membranas de cambio iónico fuertes.

Basándonos en la facilidad de obtención de copolímeros de injerto sobre papel por el método del ión cerio (9), hemos utilizado dicho procedimiento para la preparación de las membranas catiónicas y aniónicas fuertes, que posteriormente fueron objeto del estudio de sus propiedades electroquímicas.

Para la preparación de las membranas se utilizó papel de pergamino de densidad 84 gr./cm^2 el cual se sumergió en una disolución al 5% de OHNa durante unos 45 minutos a temperatura ambiente. El objeto de esta operación es permitir la difusión de la molécula o moléculas de monómeros en la matriz celulósica. Una vez transcurrido el tiempo indicado, la lámina se neutralizó con HCl diluido y se lavó cuidadosamente hasta que las aguas de lavado no dieron reacción ácida.

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un tubo de 30 cm. de largo y 30 mm. de ancho provisto en su parte superior de un cierre adecuado para hacer vacío. La lámina de papel mercerizada se introdujo en un tubo conteniendo unos 100 cm^3 de agua, y a continuación se hizo borbotear nitrógeno

durante unos 30 minutos. Transcurrido este tiempo se añadió una cantidad de HNO_3 adecuada para proporcionar al medio de reacción un pH entre 3 y 4 y a continuación la mezcla de los monómeros acrilato de glicidilo/acrilato de metilo en una concentración total en la disolución del 10%. Realizado esto, el tubo se sumergió en un baso Dewar con aire líquido y antes de que toda la masa se hubiese congelado, se adicionó cuidadosamente la sal de cerio; después se dejó congelar totalmente todo el contenido del tubo y cuando se hubo logrado, se hizo vacío. A continuación se dejó descongelar lentamente y se colocó en una cuna de agitación termostatzada a 25°C durante una hora aproximadamente.

Una vez concluida la reacción, la lámina se extrajo con dimetilformamida hasta constancia de peso.

La reacción llevada a cabo es bastante rápida y la formación de homopolímero despreciable. El papel utilizado debe de tener impureza alguna pues ello reduciría la eficiencia del ion cerio.

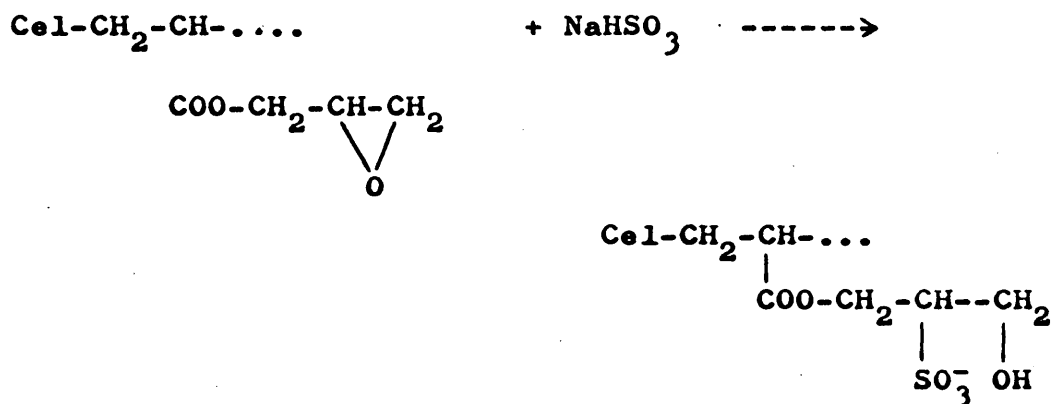
Como es bien sabido, para que la membrana posea elevada capacidad de cambio es necesario un número de cargas fijas efectivas ancladas en su matriz lo cual se logra mediante la apertura de los grupos epoxi, que dan lugar a grupos iónicos fuertes en ausencia de reacciones de entrecruzamiento. Sin embargo, las láminas injertadas con acrilato de glicidilo solamente, tienen una resistencia mecánica

muy baja en estado húmedo y su selectividad es también muy baja. Por esta razón y para evitar dicho inconveniente, es por lo que hemos utilizado, junto con el acrilato de glicidilo, acrilato de metilo en las proporciones 60/40 (v/v.) La presencia ahora de un monómero hidrofóbico en la membrana reduce el tamaño de poro y con ello disminuye la difusión libre.

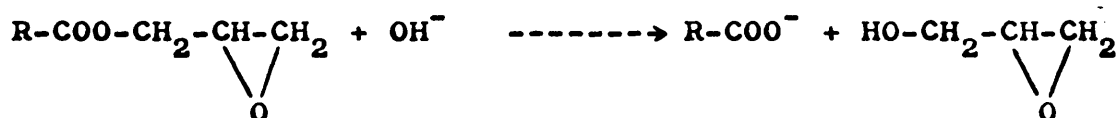
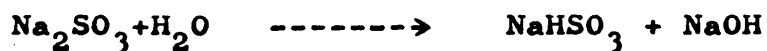
Las cantidades y proporciones de los reactivos utilizados se establecieron en una serie de experiencias sistemáticas previas que tuvieron por objeto determinar las condiciones óptimas de reacción. Al aumentar la relación acrilato de glicidilo/acrilato de metilo, el porcentaje de injerto disminuye lentamente. La concentración de ácido nítrico influye también en el porcentaje de injerto habiéndose observado que la óptima para la reacción que se realizará está comprendida entre 10^{-3} y 10^{-4} mol/l. Por último, el porcentaje de injerto varía linealmente con la concentración total de monómero.

Los grupos iónicos se introdujeron abriendo los grupos epóxi presentes ahora en la membrana. Para ello se introdujo esta en un recipiente cerrado que contenía una disolución acuosa al 20% de $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaHSO}_3$ (1:1) y se dejó reaccionar sumergiendo dicho recipiente en un baño a 50°C. durante 48 horas. El control de la temperatura es de capital importancia ya que a temperaturas elevadas se favorecen las reaccio-

nes de hidrólisis decreciendo la capacidad de cambio de la membrana. La apertura de los grupos epóxi y la reacción de hidrólisis simultánea se pueden esquematizar de la siguiente forma:



Hidrólisis



Una vez preparada la membrana, su selectividad se averigua a partir de la medida de los potenciales de concentración; después de medidos estos para una serie de membranas, se eligió la más adecuada para el estudio de su comportamiento electroquímico.

La preparación de membranas electropositivas se llevó a cabo de forma análoga a la descrita anteriormente para las electronegativas, si bien ahora la apertura de los grupos

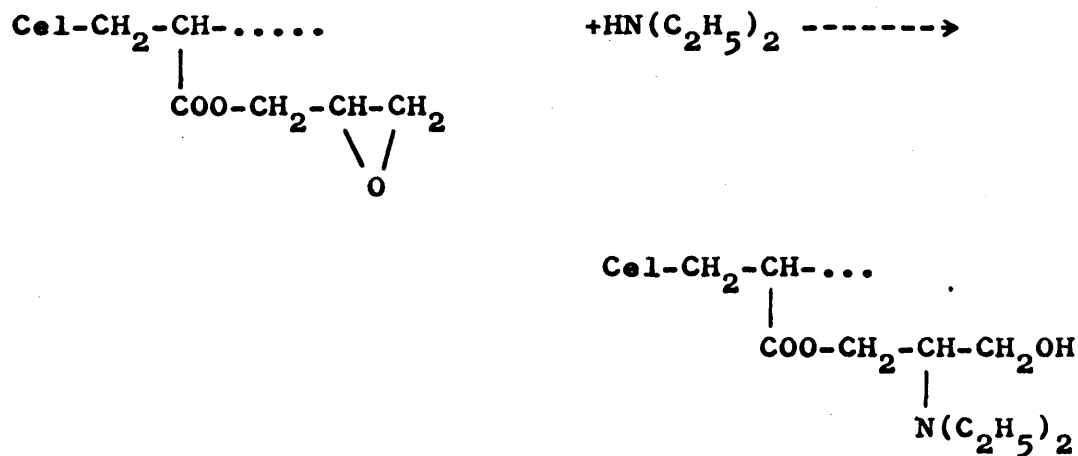
epóxi es distinta en función de la naturaleza de los grupos a introducir.

Las láminas injertadas con la mezcla de acrilato de glicidilo/ acrilato de metilo se sumergieron en una disolución al 10% (v/v) de dietilamina en dimetilformamida manteniéndose durante 48 horas a 50°C. Una vez transcurrido el tiempo indicado, se determinaron los grupos amino introducidos lavando la lámina con agua destilada y sumergiendola a continuación en una disolución 1M de HCl durante un tiempo prudencial y después se lavó de nuevo repetidas veces con agua destilada hasta que las aguas de lavado no dieron reacción ácida. A continuación, la lámina se sumergió en una disolución 1M de NaNO_3 y los grupos Cl^- liberados (equivalentes a los grupos amino introducidos inicialmente) se valoraron contra AgNO_3 0,1N.

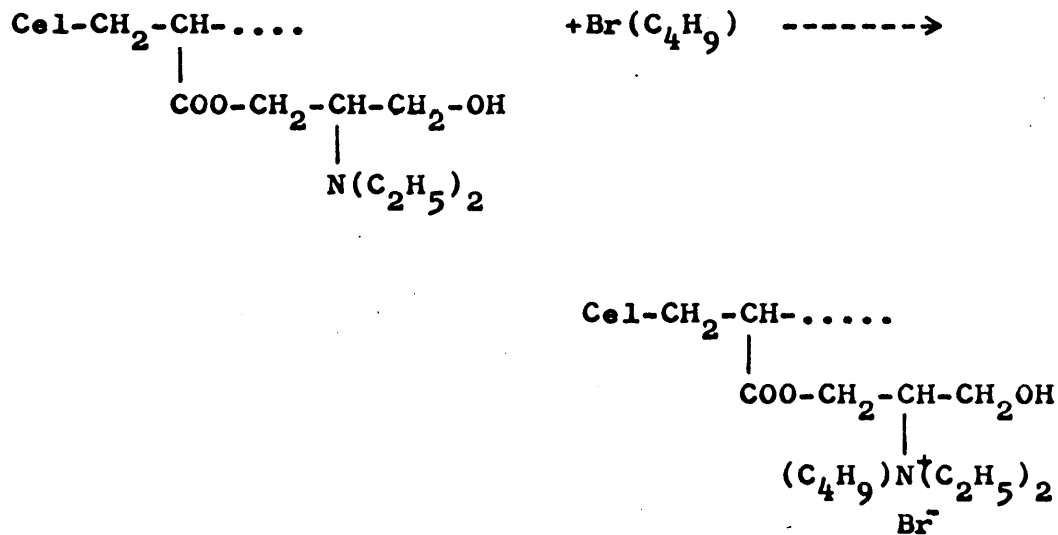
Una vez comprobada la formación de grupos amino, en las ramas injertadas, se realizó la reacción de cuaternización sumergiendo la membrana en una disolución al 50% (v/v) de bromuro de butilo en dimetilformamida a 50°C.

La razón de que la introducción de los grupos amino se realice en DMF es debida a que la naturaleza básica del sistema favorece la hidrólisis de los grupos epóxi y es necesario por tanto que la reacción transcurra en ausencia total de agua.

La reacción de apertura de los grupos epóxi tiene lugar según el siguiente esquema:



y la reacción de cuaternización según:



b) Membranas de cambio iónico débiles.

Otro tipo de membranas objeto de nuestro estudio son

membranas de cambio iónico a base de acetato de celulosa injertado con poli-(acrilato de metilo-co-ácido acrílico). Este tipo de membranas son de carácter catiónico débil debido a los grupos COO^- presentes en sus poros. Para su obtención se ha seguido un procedimiento indirecto es decir modificar la matriz celulósica por reacciones de injerto y posteriormente acetilar la cadena ya que el verificar reacciones de injerto en el acetato de celulosa directamente por los métodos usuales, lleva consigo abundante degradación del mismo.

El procedimiento seguido ha sido el siguiente: en un reactor de tres bocas, provisto de agitador, refrigerante y entrada de nitrógeno, se colocaron 2 grs. de pasta de celulosa en unos 100 ml. de agua, agitándose la mezcla para que se desmenuzara la celulosa al tiempo que se hacía pasar nitrógeno. Al cabo de una media hora, se adicionó la mezcla monomérica de acrilato de metilo/ácido acrílico junto con ácido nítrico y la sal de cerio dejando transcurrir a continuación la reacción durante una media hora a 25°C . La pasta injertada se filtró y lavó con una mezcla de acetona-metanol y después se extrajo el homopolímero formado con dimetilformamida hasta constancia de peso.

En el injerto así obtenido, se procedió a realizar la acetilación tomando entre 1 y 2 grs. de copolímero, que se humedecieron en ác. acético glacial durante una hora a 55°C .

Transcurrido este tiempo el injerto se filtró y se introdujo en un reactor de tres bocas provisto de refrigerante y agitador, añadiendo a continuación la mezcla de acetilación: 42,8% (v/v) de anhídrido acético, 57,1% de cloruro de metileno y 0,001% de ácido sulfúrico. El reactor iba sumergido en un baño termostático que se mantuvo a 25°C. durante la primera hora de reacción y se elevó luego a 50°C. manteniéndose a ésta durante cuatro horas dándose entonces por terminada la reacción de acetilación. A continuación, se añadió hielo al medio de reacción y se vertió el contenido del matraz sobre alcohol etílico precipitando el injerto de acetato de celulosa que se separó por filtración y lavó con una mezcla de dioxano-agua (30/70).

El injerto acetilado, sin secar, se disolvió en 100 ml. de dioxano a 60°C. separando el residuo insoluble por centrifugación. A continuación se tomaron 15 ml. de la disolución y se dejaron evaporar lentamente en un cristalizador perfectamente plano. El espesor de los filmes obtenidos oscilaba entre $4-5 \cdot 10^{-2}$ mm. y se separaba perfectamente del cristalizador añadiendo a este agua.

Una vez obtenidas así las láminas, se procedía a medir su capacidad de cambio y potenciales a distintas concentraciones al objeto de identificarlas para su posterior estudio.

V.- POTENCIALES DE MEMBRANA

Cuando una membrana separa dos disoluciones, el número de fuerzas que normalmente operan sobre ella, en ausencia de campos magnéticos o gravitatorios externos, causando el flujo de especies iónicas o moleculares a su través son: a) diferencia de potencial químico $\Delta\mu$, b) diferencia de potencial eléctrico ΔE , c) diferencia de presión ΔP y d) diferencia de temperatura ΔT .

Estas fuerzas operando separadamente o en combinación, dan lugar a la serie de fenómenos que aparecen esquematizados en la fig. 14 (36-38).

Para que alguno de los fenómenos aquí indicados tengan lugar, es condición indispensable poseer una membrana de características determinadas y específicas. Schlögl (41) ha realizado una discusión teórica de gran parte de los fenómenos de transporte indicados en la fig. 14.

El fenómeno básico de la electroquímica de membranas es la fuerza electromotriz que surge cuando una membrana separa dos disoluciones que no son iguales respecto a su contenido electrolítico, siendo el caso más simple la "pila de concentración de membrana". Si una membrana de colo-

dión, material orgánico, proteínas u otra sustancia, se interpone entre dos soluciones del mismo electrólito a distintas concentraciones, surge una fuerza electromotriz que es diferente del potencial de unión líquida que surgiría entre las mismas soluciones en difusión libre, es decir, en ausencia de una membrana. Estas fuerzas electromotrices que surgen en tales pilas de concentración de membrana se llaman corrientemente "potenciales de concentración".

El signo y magnitud del potencial de concentración depende de las concentraciones absolutas y de la relación de concentraciones del electrólito en las dos soluciones adyacentes, de la naturaleza del electrólito y de la naturaleza de la membrana. Para membranas de alta porosidad, los potenciales de concentración son prácticamente idénticos a los correspondientes potenciales de unión líquida. Los potenciales de concentración se desvían más y más del potencial de unión líquida a medida que la membrana es más densa.

Las membranas electronegativas son preferentemente permeables a los cationes y las membranas electropositivas a los aniones. Con ciertas membranas de baja porosidad, el potencial de concentración puede alcanzar virtualmente la magnitud de la diferencia de potencial que surgiría en-

tre las dos soluciones si fueran puestas en contacto entre sí a través de un par de electrodos reversibles, específico para los cationes o los aniones de la solución, según sea el caso. Este "valor máximo" termodinámicamente posible del potencial de concentración representa el límite superior de los posibles potenciales de concentración de membrana, siendo el potencial de unión líquida al otro límite.

La correlación de la "selectividad iónica" de la membrana y el potencial de concentración en términos electroquímicos formales es el concepto básico en la electroquímica de membranas. El transporte virtual de electricidad a través de las membranas se divide entre los aniones y cationes en una proporción que es diferente de la relación de los índices de transporte de estos iones en solución libre. En las membranas electronegativas, una mayor fracción de la corriente es transportada a través de la membrana por los cationes que en solución libre y el índice de transferencia de los cationes en los poros de membrana, \bar{t}_+ , es mayor que los índices de transferencia, t_+ , de los cationes en solución libre. Es decir $\bar{t}_+ > t_+$ y $\bar{t}_- \geq t_-$, mientras que para las membranas positivas sucede lo contrario.

La correlación entre el potencial de membrana, E_m , y los índices de transferencia \bar{t}_+ y \bar{t}_- puede ser expresada

cuantitativamente por la ecuación Nernst modificada (35, 38)

$$E_m = (\bar{t}_+ - \bar{t}_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+}{a''_+} \quad [20]$$

siendo válida esta ecuación para electrólitos uni-univalentes; a'_+ y a''_+ son las actividades medias del electrólito en las dos disoluciones y $\bar{t}_+ + \bar{t}_- = 1$, por definición. Esta ecuación es un caso especial de la ecuación de Planck-Henderson para potenciales de unión líquida.

Si la membrana es exclusivamente permeable a los cationes, el índice de transferencia del catión en la membrana \bar{t}_+ es la unidad, y entonces, de una membrana tal se puede decir que es electronegativa de selectividad iónica ideal. Análogamente, una membrana positiva ideal es permeable exclusivamente a los aniones, y por tanto $\bar{t}_- = 1$.

El significado físico de los potenciales de concentración de membrana, E_m , puede visualizarse por referencia a su límite teórico superior, el potencial calculado $E_{máx}$, que surgiría si la membrana se comportará, bajo ciertas condiciones experimentales, como una máquina ideal para el transporte reversible del ion crítico. Esta situación aparece cuando el índice de transferencia del ion crítico en la membrana es la unidad, en cuyo caso la ecuación [20] se reduce a

$$(E_m)_{\text{máx.}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+}{a''_+} \quad \text{membrana-cación-selectiva} \quad [21]$$

y

$$(E_m)_{\text{máx.}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_-}{a''_-} \quad \text{membrana-anión-selectiva} \quad [22]$$

en las que a_+ y a_- representan las actividades correspondientes a los iones en las disoluciones (') y ('').

La fuerza electromotriz E , puede ser considerada como una suma algébrica de tres componentes: los potenciales entre los electrodos y disoluciones con los que están en contacto (la suma de ambos se denomina $E_{\text{el.}}$) y el potencial de membrana E_m , es decir

$$E = E_{\text{el.}} + E_m \quad [23]$$

Si la pila funciona reversiblemente, puede demostrarse que

$$E = \bar{t}_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+}{a''_+} \quad [24]$$

y cómo $a = (a_+)^2 = (a_+ \cdot a_-)$, queda

$$E = 2\bar{t}_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+}{a''_+} \quad [25]$$

Por otro lado, los potenciales de electrodo (suma)

vienen dados por

$$E_{el} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+}{a'_{-}} \quad [26]$$

y la combinación de [25] y [26] conduce a la ecuación [20] establecida al principio para el potencial de membrana.

La fuerza electromotriz total, $E_{m\acute{a}x.}$, cuando en la pila se pone una membrana negativa ideal ($\bar{t}_+ = 1$, $\bar{t}_- = 0$), será

$$E_{m\acute{a}x.} = (2RT/F) \ln \frac{a'_+}{a'_{-}} \quad \begin{array}{l} \text{membrana catión-selec-} \\ \text{tiva} \end{array} \quad [27]$$

y

$$E_{m\acute{a}x.} = 0 \quad \text{membrana anión-selectiva} \quad [28]$$

cuando la membrana es anión-selectiva ideal ($\bar{t}_+ = 0$, $\bar{t}_- = 1$).

En el caso de la expresión [27], el potencial de membrana es la mitad, pues los potenciales de membrana y de electrodo son iguales y se refuerzan uno al otro. En el caso de una membrana positiva, estos dos potenciales son iguales pero de signo opuesto y la fuerza electromotriz total es cero.

En las membranas ideales el índice de transporte de los co-iones (iones del mismo signo que las cargas fijas de

la membrana) no es cero, por varias razones, de modo que para las membranas catión-selectivas, E , queda entre $t_{+}^{E_{\text{máx.}}}$ y $E_{\text{máx.}}$, mientras que para las anión-selectivas, E , tiene un valor positivo entre cero y $t_{+}^{E_{\text{max.}}}$.

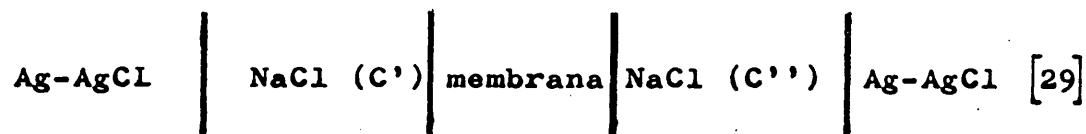
1.- Métodos experimentales

a) Medida de potenciales --

Aunque la selectividad propiamente dicha de una membrana, viene dada por el número de transporte de contraiones a su través, el procedimiento más ampliamente utilizado para la estimación de aquella, es la medida de los potenciales eléctricos generados por la membrana cuando separa dos disoluciones diferentes del mismo electrólito, que evidentemente está relacionado con el transporte de contraiones.

Dichos potenciales se pueden considerar, en primera aproximación, una medida exacta de la selectividad de las membranas, por lo que su determinación es siempre el primer paso que se realiza en el estudio y caracterización de las membranas de cambio iónico.

Las fuerzas electromotrices de las células conteniendo las membranas catiónicas y aniónicas fuertes y catiónicas débiles preparadas según se ha indicado ya, se midieron en una célula tipo



en la que la relación C''/C' elegida era igual a 2. Para que la selectividad de la membrana obtenida a partir de estas medidas sea representativa, es necesario efectuar medidas dentro de un amplio intervalo de concentraciones por cuya razón fué necesaria la preparación de disoluciones de NaCl de distintas concentraciones. Estas se prepararon disolviendo NaCl reactivo puro, previamente secado a 250-300 °C., con la cantidad conveniente de agua para obtener la disolución de la concentración deseada. El agua utilizada era agua de conductividad obtenida por redestilación de agua destilada con un poco de permanganato de potasio, utilizando un matraz y refrigerante de vidrio duro. La conductividad de esta agua era menor de $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}$. Una vez preparadas las disoluciones, se procedió a la valoración exacta de cada una de ellas, contra AgNO_3 de normalidad conocida, mediante el método de Mohr (75).

La membrana, previamente equilibrada en la disolución más diluída, se fijó fuertemente entre las bocas de las dos semicélulas que constituyen la célula en U que se representa en la figura 15. En dicha figura se incluye también un detalle de las piezas que constituyen el ensamble de las dos semicélulas. Estas se cierran fuertemente apretándose cada una de ellas contra las dos caras de una placa circular de polimetacrilato de metilo. Esta placa en realidad está formada por dos piezas encajadas mutuamente

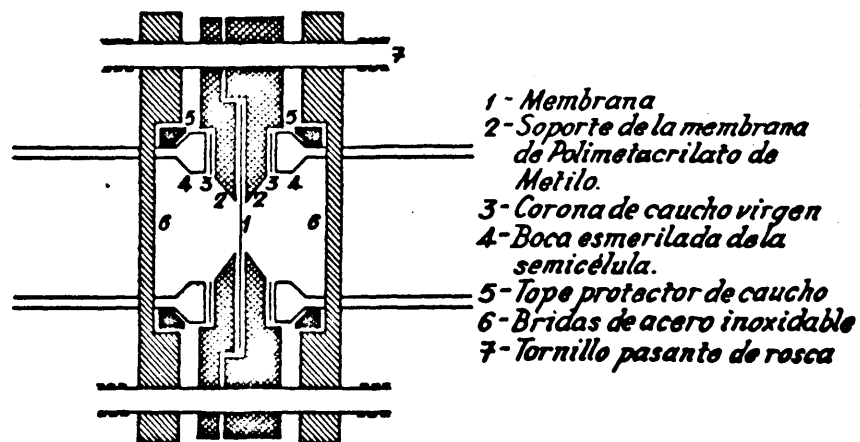
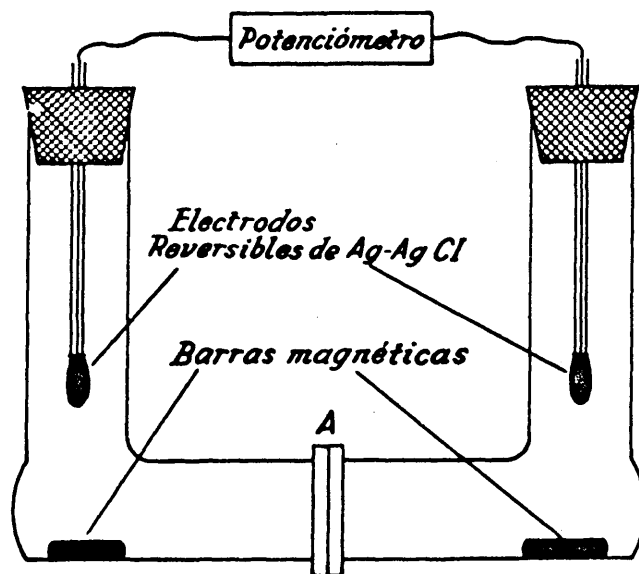


Fig.15 -Célula en U para la medida de Fems y detalle del ensamblaje A de la misma

entre las cuales se coloca y fija la membrana; el orificio central de estas piezas deja al descubierto el área de membrana que se desea poner en contacto con las disoluciones y que para las medidas de potenciales fué de $2,5 \text{ cm}^2$. El cierre perfecto y ajuste de las dos semicélulas a las caras de la placa de poli-metacrilato de metilo se logra apretando las tuercas de unos tornillos de rosca que atraviesan la placa y bridas de acero inoxidable, entre las cuales se fija aquella.

La célula de medida tiene un pequeño ensanchamiento en el codo de cada semicélula en donde se coloca una barra magnética que accionada por un agitador, mueve fuertemente la disolución haciendo que se renueve constantemente en la interfaz membrana-disolución. A pesar de esta agitación se admite que persisten algunas capas estacionarias en la interfaz pero el espesor de estas se considera despreciable frente al espesor de la membrana.

Las medidas se llevaron a cabo introduciendo la célula en un termostato a $25 \pm 0,02 \text{ }^{\circ}\text{C}$. utilizando un potenciómetro de precisión Groydon.

Los electrodos de referencia pueden ser reversibles del tipo AgCl o de calomelanos unidos a la disolución mediante puentes de KCl -agar. Los utilizados en nuestras medidas han sido del primer tipo siendo por tanto el potencial

de membrana de acuerdo con las prescripciones de tipo, termodinámico expuestas más arriba.

b) Preparación de electrodos.

La preparación de los electrodos de Ag-AgCl se realizó utilizando el método de Brown (90) para lo cual se precipita óxido de plata mediante adición de hidróxido sódico a una disolución de nitrato de plata bajo fuerte agitación que se mantiene hasta alcanzar la completa precipitación. A continuación es necesario lavar bien el óxido de plata para eliminar totalmente las posibles impurezas que puedan existir y que posteriormente originarían un potencial de contacto con la plata del electrodo. Por este motivo, después de precipitar todo el óxido de plata, este se lavó durante un tiempo bastante prolongado con agua destilada hasta asegurarnos de que las aguas de lavado no daban reacción alcalina. A continuación, y con objeto de eliminar las posibles impurezas que aún pudieran existir, se extrajo el óxido de plata en un Soxhlet durante dos días utilizando agua destilada como agente de extracción la cual se renovó periódicamente.

Como electrodo base se utilizó platino-metal. Una espiral de unos 3 mm. de diámetro y 8 mm. de longitud, de alambre de platino de 0,7 mm. de diámetro, se soldó por un

extremo a un hilo de cobre de 1,2 mm. de diámetro y el conjunto se soldó a un tubo pirex de 5mm. de diámetro (fig. 16). Antes de proceder a la preparación de los electrodos de plata se lavaron los hilos de platino hirviéndolos en HNO_3 .

El óxido de plata húmedo, forma una pasta que se utilizó para rellenar y recubrir la espiral de alambre de platino y los electrodos así recubiertos se introdujeron en el interior de un horno en donde se verificó la termoreducción del óxido de plata. El horno tenía una escala registro de temperatura acoplada y previamente calibrada. Para evitar la formación de grietas por rápida evaporación del agua ocluida en el óxido de plata, primeramente los electrodos se mantuvieron en el horno a 100-110°C. entre media y una hora, para permitir su secado superficial. A continuación se llevó la temperatura del horno a 450°C. y se matuvo esta durante más de una hora después de la cual se dejaron enfriar dentro del horno para evitar que se agrietaran por shock térmico. Después de extraer los electrodos del horno, se aplicó una segunda, tercera, etc., capas volviendo a realizar la operación de forma análoga a la anteriormente descrita tantas veces como fuese necesario, hasta lograr que la capa de plata sobre la espiral de platino sea lo más uniforme y lisa posible y no presente sobre todo puntas salientes.

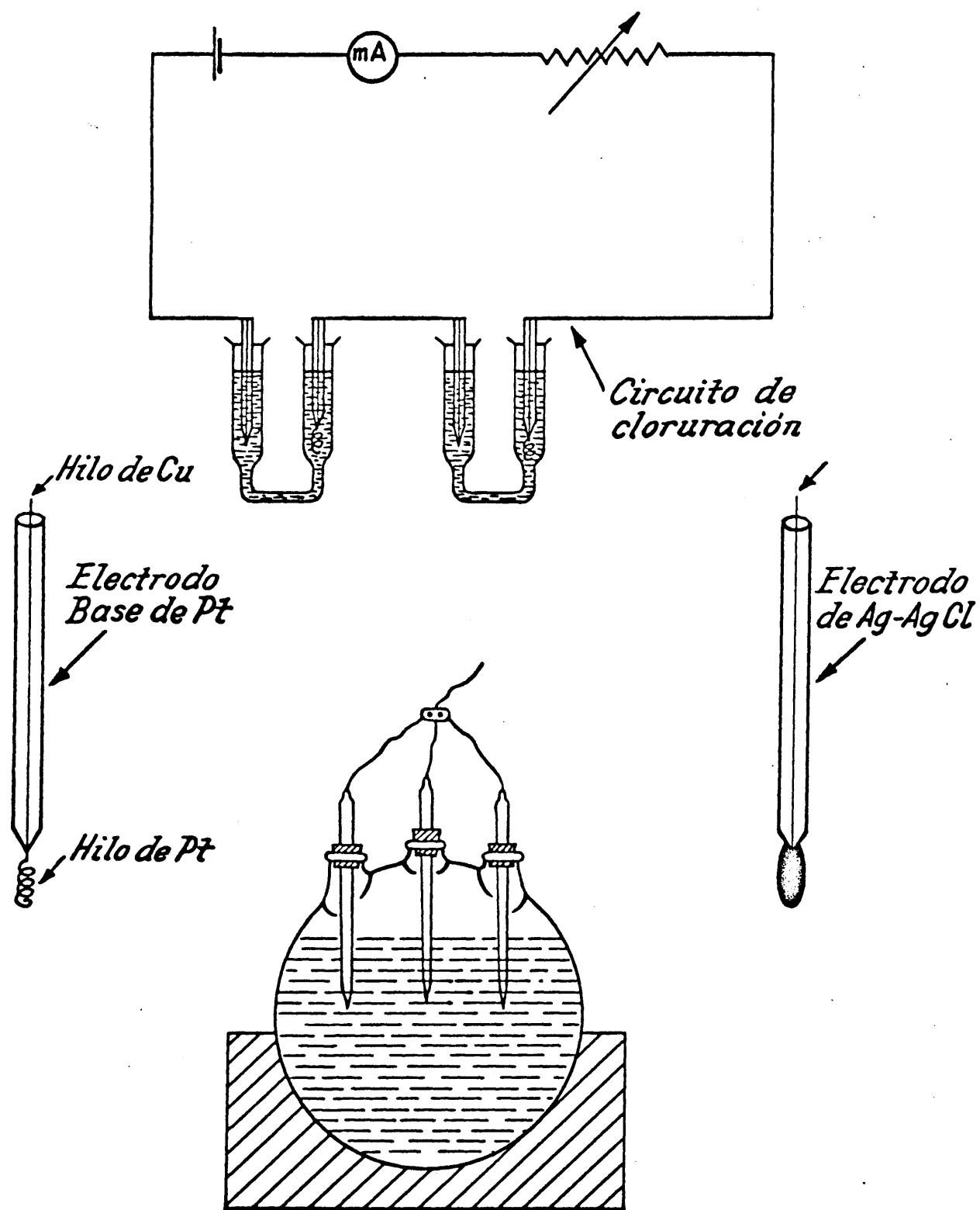


Fig. 16

Los electrodos de plata así preparados, se cloruraron introduciéndolos en una célula en forma de U. Las dos ramas de la U de las células, son unos tubos de 10 cm. de longitud y 2,2 cm. de diámetro y están unidas por un tubo más estrecho de 1 cm. de diámetro. Estas células se recubrieron exteriormente con pintura negra mate para evitar el efecto de la luz sobre los electrodos de plata.

Para la cloruración de los electrodos se montaron dos células en serie haciendo de cátodo electrodos de platino similares a los utilizados en la preparación de electrodos de plata, siendo los electrodos de plata los ánodos. Se pasó una corriente de 5 mA a través de las células conectadas en serie con un miliamperímetro y una resistencia variable, durante 3 horas. El esquema del circuito utilizado se representa en la fig. 16..

Como solución de cloruración se utilizó ácido clorhídrico 0,75M de gran pureza, obteniéndose electrodos de color blanco o ligeramente grises, de alta reproductibilidad y estabilidad cuando el ácido clorhídrico ha sido utilizado en electrólisis previas.

Después de clorurados los electrodos de las células en forma de U, se lavaron con agua de conductividad y se cortocircuitaron en vasijas que contenían la solución en que se iba a operar y transcurridos unos días se deshecharon aquellos electrodos de prueba que tenían entre sí una diferencia

de potencial superior a los 0,05 mV.

c) Potenciales experimentales.

En las Tablas XXII, XXIII y XXIV aparecen los resultados experimentales de las medidas de las fuerzas electromotrices de las células tipo [29] para las membranas fuertes A-4 (catiónica) y B-2 (aniónica) y débil AA-4 respectivamente. En la fig. 17 se representan los valores de $E_{\text{exp.}}/E_{\text{máx.}}$ de las distintas membranas, en función de las actividades de las disoluciones de electrólito externo. El perfil de las curvas es análogo al característico que presentan otros tipos de membranas de cambio iónico y a partir de ellas se puede observar que los potenciales medidos, se aproximan con bastante exactitud a los máximos teóricos posibles pero esta aproximación disminuye a medida que aumenta la concentración de electrólito externo, hecho que está en concordancia también con resultados obtenidos por otros autores (83, 91-95) para otros sistemas membrana-electrólito.

Para cierto tipo de membranas de celofan, Sollner (93) atribuye dicho comportamiento de las membranas a la difusión a través de poros no cargados, mientras que otros (94) indican que si bien la alta concentración de grupos iónicos en la membrana, es condición necesaria para que ésta posea una elevada selectividad, a elevadas concentraciones de electrólito externo, el agua ocluida en la membrana inhibe y re-

duce la capacidad de los grupos activos.

La desviación de los potenciales con respecto a sus valores máximos posibles es consecuencia del descenso de la selectividad de la membrana por aumento de la concentración de co-iones en ésta o a la difusión del electrólito a través de la membrana. Naturalmente estas magnitudes se encuentran directa o indirectamente relacionadas entre sí de ahí que la disminución de los potenciales no se pueda achacar a una sola de ellas aunque, en determinadas condiciones y sistemas membrana-disolución, una magnitud determinada pueda prevalecer sobre el resto en función de las características específicas y estructura de la membrana misma.

T A B L A XXII

Fuerzas electromotrices experimentales y teóricas de la célula Ag-AgCl/NaCl(')/membrana catiónica A-4/NaCl('')/Ag-AgCl.

C'' (mol/kg.)	C' (mol/kg.)	E _{teórico} (mV.)	E _{exp.} (mV.)	E _{exp.} /E _{teór.}
0,0020	0,0010	35,13	34,85	0,992
0,0050	0,0025	34,48	34,25	0,993
0,010	0,005	34,18 [*]	33,78	0,988
0,10	0,05	32,80	32,32	0,985
0,50	0,25	32,60	29,93	0,918
1,0	0,50	33,68	27,95	0,830
2,0	1,0	36,78	26,93	0,732
2,8	1,4	39,27	26,65	0,653
5,0	2,5	53,74	31,09	0,579

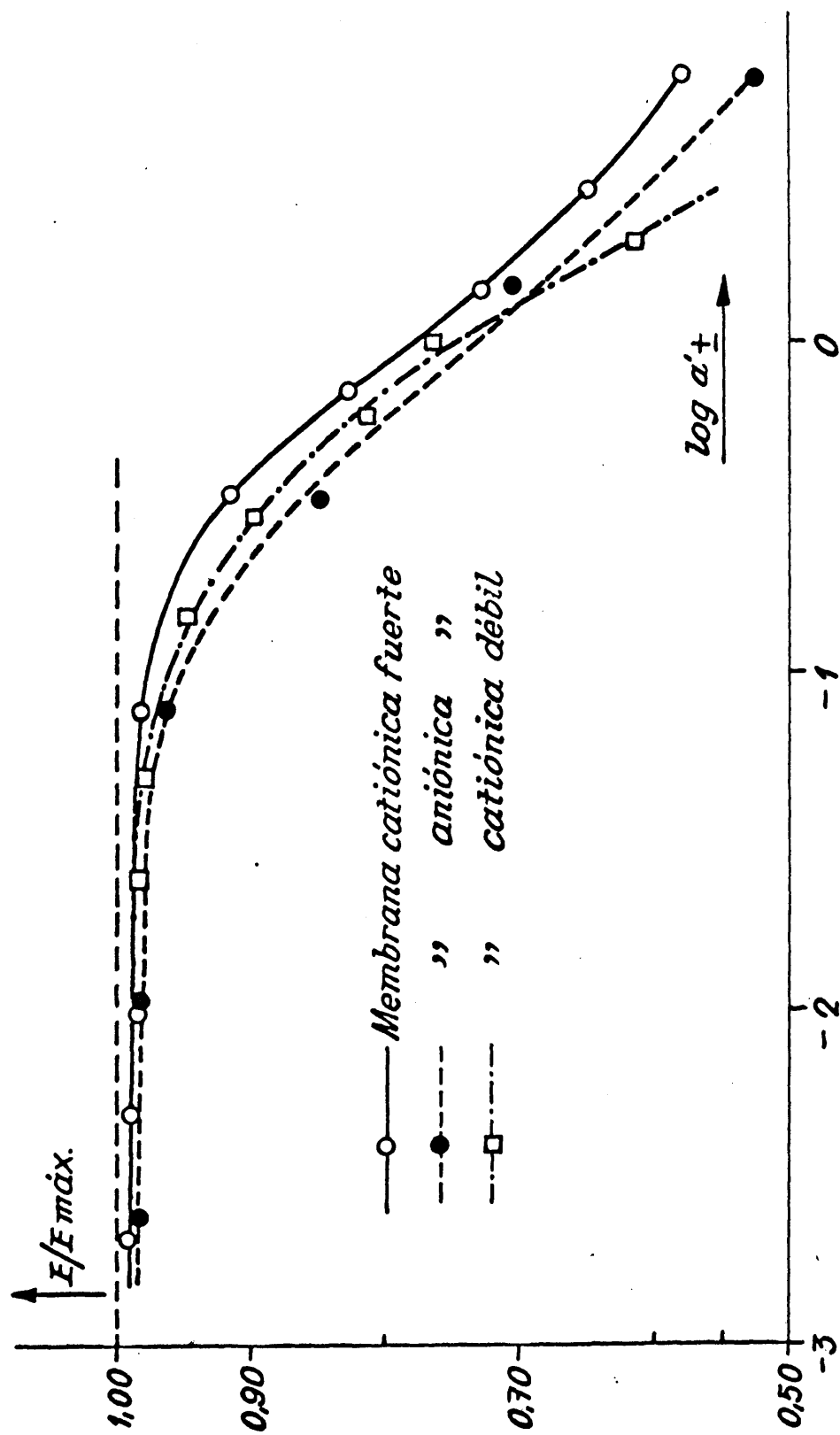


Fig. 17 - Variación de E/E_{\max} con la concentración externa

T A B L A XXIII

Fuerzas electromotrices experimentales y teóricas de la célula Ag-AgCl/NaCl(') membrana aniónica B-2/NaCl('')/Ag-AgCl.

C'' (mol/kg.)	C' (mol/kg.)	$E_{\text{teórico}}$ (mV.)	$E_{\text{exp.}}$ (mV.)	$E_{\text{exp.}}/E_{\text{teórico}}$
0,002	0,001	-34,84	-34,42	0,988
0,006	0,003	-34,20	-33,69	0,985
0,10	0,05	-32,80	-31,75	0,968
0,50	0,25	-32,32	-27,47	0,850
2,0	1,0	-36,78	-26,37	0,717
5,0	2,5	-53,34	-27,95	0,524

T A B L A XXIV

Fuerzas electromotrices experimentales y teóricas de la célula Ag-AgCl/NaCl(')/membrana catiónica AA-4/NaCl('')/Ag-AgCl.

C'' (mol/kg.)	C' (mol/kg.)	$E_{\text{teórico}}$ (mV.)	$E_{\text{exp.}}$ (mV.)	$E_{\text{exp.}}/E_{\text{teórico}}$
2,0	1,0	36,78	22,62	0,615
1,0	0,5	33,68	25,77	0,765
0,6	0,3	32,86	26,81	0,816
0,3	0,15	32,32	29,15	0,902
0,15	0,075	32,96	31,28	0,949
0,05	0,025	32,98	32,35	0,981
0,025	0,125	33,74	33,17	0,983

2. Métodos teóricos

a) Teoría de Teorell-Meyer-Sievers.

Como se ha indicado en otro lugar, la presencia de grupos iónicos fijos en la membrana, confiere a ésta especiales características y comportamiento en presencia de disoluciones de electrólitos. El término ion-selectiva o permeable-selectiva dado a una membrana se usa para indicar que si la interponemos entre dos soluciones electrolíticas, muestra perme-selectividad hacia iones de signo particular.

Las membranas con propiedades tales, son cambiadoras de ion en forma de lámina; las membranas catiónicas con permeables a cationes y las aniónicas muestran el mismo comportamiento hacia los aniones. Los dos tipos se designan a veces como positivas y negativas respectivamente, según el signo de los iones fijos en cada caso.

El primer intento para explicar el comportamiento de las membranas semipermeables cuando ~~en~~ éstas separan disoluciones de electrólitos diferentes, data del año 1.911 en el que Donnan estableció su teoría de la distribución de los iones y los fenómenos eléctricos a que dan lugar. La teoría deducida por éste autor se basa en la aplicación a sistemas electrolíticos de los principios de la termodi-

námica y electroquímica clásicas.

De acuerdo con lo establecido por Donnan, una membrana de cambio iónico se puede considerar como un polielectrólito binario R^-Na^+ totalmente disociado en el cual el anión coloidal no se puede difundir. Si este polielectrólito se pone en contacto con una disolución de iones pequeños A^-M^+ que se pueden difundir, llegará un momento en que entre ambos se alcance un equilibrio tipo Donnan como consecuencia del cual existirá entre las dos fases una distribución desigual de iones, presión osmótica y diferencia de potencial. En el equilibrio, los potenciales químicos de las distintas especies será el mismo en las dos fases

$$\bar{\mu}_i = \mu_i$$

en donde los términos barrados se refieren a la fase membrana y los no barrados a la disolución. De lo anteriormente dicho se deduce (22, 68, 69)

$$RT \ln (a_i / \bar{a}_i) + z_i F (E - \bar{E}) = (\bar{P} - P) \bar{V}_i \quad [30]$$

$E - \bar{E}$ es el potencial Donnan y $\bar{P} - P = \Pi$ es la diferencia entre la presión hinchamiento en la membrana y la presión hidrostática en la disolución externa.

$E - \bar{E}$ depende de los valores de a_i y \bar{a}_i . a_i para disoluciones diluidas se puede calcular utilizando los valores de los coeficientes de actividad, pero el cálculo de \bar{V}_i para la fase membrana no se puede realizar directamente y por

consiguiente tampoco \bar{a}_i para cuya estimación es necesario admitir una serie de condiciones. Como la condición de equilibrio para el electrólito ij es $\bar{\mu}_{ij} = \mu_{ij}$, de [30] se puede deducir

$$\ln \frac{a_{ij}}{\bar{a}_{ij}} = \frac{\pi \bar{V}_{ij}}{RT} \quad [31]$$

en donde \bar{V}_{ij} es el volumen molar parcial. Si ij se disocia en los iones i y j , la ecuación anterior se puede escribir

$$\ln \frac{m_i^{\nu_i} \cdot m_j^{\nu_j} \gamma_{\pm}^{\nu}}{\bar{m}_i^{\nu_i} \cdot \bar{m}_j^{\nu_j} \bar{\gamma}_{\pm}^{\nu}} = \frac{\pi \bar{V}_{ij}}{RT} \quad [32]$$

La ecuación [32] se puede combinar con la ecuación de electroneutralidad para obtener las expresiones que definan \bar{a}_+ y \bar{a}_- . La ecuación de electroneutralidad es $\sum z_i \bar{m}_i \omega \bar{X} = 0$ en donde \bar{X} es la concentración de cargas fijas presentes en la membrana y ω el signo de estas cargas es igual a -1 para membranas cargadas negativamente y +1 para membranas con cargas positivas. Para una membrana selectiva y un electrólito 1:1, \bar{a}_+ y \bar{a}_- vienen dadas por las siguientes expresiones (68, 69).

$$\bar{a}_+ = - \frac{\omega \bar{X} \bar{Y}_+}{2} + \left[\frac{(\omega \bar{X} \bar{Y}_+)^2}{4} + \frac{a_{\pm}^2 \bar{Y}_+^2}{\bar{Y}_+^2 e^{\pi \bar{V}/RT}} \right]^{1/2} \quad [33]$$

$$\bar{a}_- = - \frac{\omega \bar{X} \bar{Y}_-}{2} + \left[\frac{(\omega \bar{X} \bar{Y}_-)^2}{4} + \frac{a_{\pm}^2 \bar{Y}_-^2}{\bar{Y}_-^2 e^{\pi \bar{V}/RT}} \right]^{1/2} \quad [33a]$$

Estas ecuaciones se pueden escribir en la forma

$$\bar{a}_+ = - \frac{\omega \bar{X} \bar{Y}_+}{2} \left[-1 + (1 + Q^2)^{1/2} \right] \quad [34]$$

$$\bar{a}_- = - \frac{\omega \bar{X} \bar{Y}_-}{2} \left[-1 + (1 + Q^2)^{1/2} \right] \quad [34a]$$

en donde

$$Q = \frac{2a_{\pm}}{\omega \bar{X} \bar{Y}_{\pm} e^{\pi \bar{V}/2RT}} \quad [35]$$

La relación de Donnan viene dada por

$$r = \frac{\bar{a}_+}{a_+} = \frac{a_-}{\bar{a}_-} = \dots = \frac{\bar{a}_+}{a} = \frac{a}{\bar{a}_-} = \dots \quad [36]$$

Teorell (22,70) y Meyer y Sievers (65) admiten que en la fase de membrana los coeficientes de actividad de los iones son iguales a la unidad, despreciable el término debido a la presión y que $\omega \bar{X}$ permanece constante para todos los valores de la concentración de la disolución de

electrólito externo. En estas condiciones, las ecuaciones

[33] y [33a], se reducen a las formas simplificadas

$$\bar{m}_+ = - \frac{\omega \bar{X}}{2} + \left[\left(\frac{\omega \bar{X}}{2} \right)^2 + a^2 \right]^{1/2} \quad [37]$$

$$\bar{m}_- = - \frac{\omega \bar{X}}{2} + \left[\left(\frac{\omega \bar{X}}{2} \right)^2 + a^2 \right]^{1/2} \quad [37a]$$

y la relación de Donnan será

$$r = \frac{\bar{m}_+}{a} = - \frac{\omega \bar{X}}{2a} + \left[1 + \left(\frac{\omega \bar{X}}{2a} \right)^2 \right]^{1/2} \quad [38]$$

Las ecuaciones [37] y [38] son expresiones sencillas pero irreales ya que los coeficientes de actividad en la fase membrana no son nunca iguales a la unidad. Las ecuaciones [33] y [35] son expresiones más exactas pero su uso requiere el conocimiento de los valores de los coeficientes de actividad en la fase membrana. Para calcular los coeficientes de actividad en la fase de membrana, se puede usar la ecuación [32], que se puede escribir en la forma

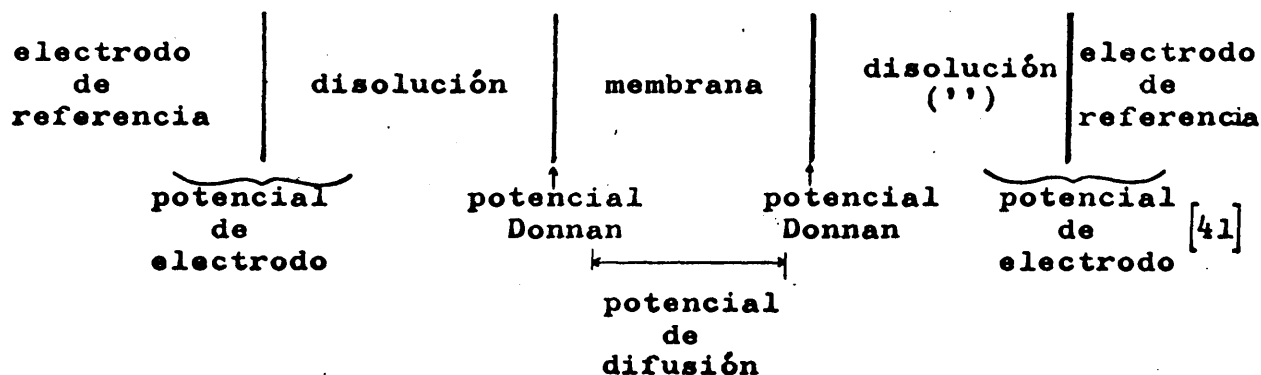
$$\gamma_{\pm}^{\nu} \exp \frac{r \bar{V}_{ij}}{RT} = \frac{m_i^{\nu_i} \cdot m_j^{\nu_j}}{\bar{m}_i^{\nu_i} \cdot \bar{m}_j^{\nu_j}} \gamma_{\pm}^{\nu} \quad [39]$$

o también según (71)

$$\bar{\gamma}_{\pm} e^{\pi \bar{V}/2RT} = \frac{m_{\pm} \gamma_{\pm}}{(\bar{m}_{+} \cdot \bar{m}_{-})^{\frac{1}{2}}} \quad [40]$$

$\exp(\pi \bar{V}/2RT)$ se puede considerar igual a la unidad (72) y su contribución al valor real de $\bar{\gamma}_{\pm}$ despreciable (73). Por consiguiente es posible calcular $\bar{\gamma}_{\pm}$ teniendo en cuenta que de las magnitudes que aparecen en el numerador se puede disponer con facilidad y que los parámetros que aparecen en el denominador se pueden determinar efectuando un análisis completo de la composición de la fase de membrana.

Los postulados de Teorell, y Meyer y Sievers se conocen hoy como "teoría TMS" o "teoría de la carga fija" y expresa los potenciales de membrana en términos de las concentraciones externas, movilidades iónicas en la fase de membrana y concentración de iones fijos en la estructura de la misma, cuando ésta se para dos disoluciones diferentes del mismo electrólito.



El potencial total de membrana se considera compuesto de dos potenciales Donnan Ψ'_{Don} y Ψ''_{Don} de las dos interfaces membrana-disolución (') y (''), y un potencial de difusión ϕ creado por la desigualdad de concentraciones en las dos caras de la membrana. Se considera que las dos caras de la membranas están en equilibrio momentáneo aunque esto no parece corresponder totalmente a la realidad, ya que debido al gradiente de concentración es presumible la difusión constante de electrólito y disolvente.

Los potenciales Donnan en las interfaces (') y ('') vienen dados por la ecuación [30]. Por consiguiente

$$\Psi'_{Don} = \Psi' - \bar{\Psi}' = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+}{\bar{a}'_+} + \frac{1}{F} \pi' V'_+ = \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}'_-}{a'_-} + \frac{1}{F} \pi' V'_- \quad [42]$$

$$\Psi''_{Don} = \Psi'' - \bar{\Psi}'' = \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}''_+}{a''_+} - \frac{1}{F} \pi'' V''_+ = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a''_-}{\bar{a}''_-} - \frac{1}{F} \pi'' V''_-$$

$$\begin{aligned} \Psi'_{Don} + \Psi''_{Don} &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+}{\bar{a}'_+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}''_+}{a''_+} + \frac{1}{F} (\pi' V'_+ - \pi'' V''_+) \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}'_-}{a'_-} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_-}{\bar{a}''_-} + \frac{1}{F} (\pi' V'_- - \pi'' V''_-) \end{aligned} \quad [43]$$

El potencial de difusión dentro de la membrana $\phi = \bar{\Psi}'' - \bar{\Psi}'$ se considera igual al potencial de unión líquida. Para un electrólito 1:1, Teorell usa la expresión

$$\Phi = \frac{\bar{u} - \bar{v}}{\bar{u} + \bar{v}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{u}m'_+ + \bar{v}m'_-}{\bar{u}m''_+ + \bar{v}m''_-} \quad [44]$$

Sustituyendo en ésta los valores de \bar{m}_+ y \bar{m}_- dados por [34] y [34a], la ecuación anterior toma la forma

$$\Phi = \bar{U} \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\bar{X}' [\bar{U} + (1 + Q'^2)^{\frac{1}{2}}]}{\bar{X}'' [\bar{U} + (1 + Q''^2)^{\frac{1}{2}}]} \right] \quad [45]$$

en donde $\bar{U} = (\bar{u} - \bar{v})/(\bar{u} + \bar{v})$.

El potencial de membrana total (suma de las ecuaciones [45] y [43]) combinado con el potencial de electrodo de referencia dado por la expresión

$$E_{\text{ref.}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+}{a''_-} \quad [46]$$

nos da la fuerza electromotriz de la célula tipo [41]

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}'_+}{\bar{a}''_-} + \frac{1}{F} (\pi'V'_- - \pi''V''_-) + \bar{U} \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\bar{X}' [\bar{U} + (1 + Q'^2)^{\frac{1}{2}}]}{\bar{X}'' [\bar{U} + (1 + Q''^2)^{\frac{1}{2}}]} \right] \quad [47]$$

Sustituyendo en esta ecuación los valores de \bar{a}'_+ y \bar{a}''_- dados por [34] y [34a], se obtiene

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\bar{\gamma}' \bar{X}' \left[-1 + (1 + Q'^2)^{\frac{1}{2}} \right]}{\bar{\gamma}'' \bar{X}'' \left[-1 + (1 + Q''^2)^{\frac{1}{2}} \right]} \right] +$$

$$+ \frac{1}{F} (\pi' \bar{V}' - \pi'' \bar{V}'') + \bar{U} \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\bar{X}' \left[\bar{U} + (1 + Q'^2)^{\frac{1}{2}} \right]}{\bar{X}'' \left[\bar{U} + (1 + Q''^2)^{\frac{1}{2}} \right]} \right] \quad [48]$$

Los dos primeros términos del segundo miembro de ésta ecuación tienen las magnitudes \bar{X} y Q medibles experimentalmente, junto con los coeficientes de actividad en la fase de membrana $\bar{\gamma}$ y $\exp(\pi \bar{V}/2RT)$. Teorell (22, 70) y Meyer y Sievers (65) admiten que los coeficientes de actividad son iguales a la unidad el término presión-volumen despreciable y \bar{X} constante, para cualquier valor de la concentración de electrólito externo, pero como ya se ha puesto de manifiesto, aunque esto da lugar a la simplificación de su teoría y con ello su más fácil evaluación experimental, el admitir dichas simplificaciones es equivalente a tomar una postura irreal. Para la evaluación de estos términos sin embargo, es necesario admitir una serie de compromisos (69).

1) Las disoluciones externa e interna son lo suficientemente diluídas como para admitir que su comportamiento es ideal. Este comportamiento ideal se ha admitido para la deducción del potencial de difusión [44].

2) La disolución interna es lo suficientemente diluída para que permita el cálculo de $\bar{\gamma}_-$ aplicando las expresiones teóricas corrientes.

3) La relación $\bar{\gamma}'_-/\bar{\gamma}''_-$ se puede considerar igual a la unidad y los términos $\pi'V'_-$ y $\pi''V''_-$ iguales. Esto equivale a igualar los alrededores electroquímicos de cada interfaz y despreciar el efecto de hinchamiento en la membrana, pero dicha suposición es aceptada para la aplicación de la expresión [32] de la diferencia de Potencial Donnan. Una suposición básica de la teoría TMS es que cada cara de la membrana esta en equilibrio con la disolución con la que está en contacto pero las características de cada interfaz dependen del contenido en agua, de los coeficientes de actividad y de la molalidad de cargas fijas. En el caso de diferencias pequeñas en la actividad externa (y por consiguiente en la fuerza electromotriz) se puede considerar que la relación $\bar{\gamma}'_-/\bar{\gamma}''_-$ es lo suficientemente próxima a la unidad para que se pueda omitir en la ecuación [48]. De todos modos, la decisión de considerar esta simplificación se tomará después de calcular el término de la derecha de la expresión [48] y comparar los valores así calculados con los valores de E experimentalmente medidos.

4) Las relaciones entre los coeficientes de actividad catiónica y aniónica se pueden considerar iguales entre sí; esto es $\bar{\gamma}'_-/\bar{\gamma}''_- = \bar{\gamma}'_+/\bar{\gamma}''_+$. Teniendo en cuenta esto, y considerando el término del coeficiente de actividad igual a la unidad, el

primer término de la ecuación [48] se puede escribir de la forma

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+}{a''_+} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{\gamma}_+ \bar{\gamma}_+''}{\bar{\gamma}_+ \bar{\gamma}_+''} \left[\frac{1+(1+Q',2)^{\frac{1}{2}}}{1+(1+Q'',2)^{\frac{1}{2}}} \right] \left[\frac{1+(1+Q',2)^{\frac{1}{2}}}{1+(1+Q'',2)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad [49]$$

Esta expresión es rigurosamente cierta solamente cuando las disoluciones son lo suficientemente diluidas de forma que se puede aplicar la expresión teórica de los coeficientes de actividad y así esta condición 4) es virtualmente equivalente a la 2).

5) La relación entre los coeficientes de actividad se puede igualar a los correspondientes coeficientes de actividad medios es decir $\bar{\gamma}'_+/\bar{\gamma}''_+ = \bar{\gamma}'_+/ \bar{\gamma}''_+$. Evidentemente, dicha suposición requiere considerar los factores determinantes de $\bar{\gamma}'_+$, $\bar{\gamma}_+$ y $\bar{\gamma}''_+$. La aceptación de la misma está supeditada a la comparación de los valores de E calculados y observados.

Si las condiciones 2) y 5), separada o conjuntamente, se aceptan como base para el uso de la ecuación [49], existirían contradicciones. Por un lado, la expresión de Teorell-Planck para el potencial de difusión se basa en la integración de las ecuaciones de flujo que admiten valores constantes e ideales para las movilidades. Sin embargo, es bas-

tante improbable que las movilidades varíen significativamente de un lado a otro de la membrana puesto que éstas son fundamentalmente función del hinchamiento de la membrana que, aunque es diferente en las dos interfases, afecta a las movilidades aniónicas y catiónicas en la misma medida.

La ecuación [48] tiene el fallo de no considerar el flujo continuo de disolvente asociado al establecimiento del potencial de membrana. Existen dos tipos de flujo de disolvente a través de la membrana: a) flujo osmótico que puede dar lugar a un potencial de flujo y b) transporte electro-osmótico de agua que acompaña a la migración de los iones a través de la membrana. En sistemas de este tipo, no se han realizado estudios de potenciales de flujo y aunque parece ser que en membranas de alta densidad de grupos fijos no tiene lugar flujo osmótico, no quiere decir que los potenciales de flujo sean despreciables.

El transporte electro-osmótico de disolvente está perfectamente conocido y representa una contribución al potencial de membrana que será tratado con detalle más adelante.

Introduciendo las suposiciones anteriormente indicadas la ecuación [48] de la teoría TMS para sistemas altamente idealizados se puede escribir

$$E = -\frac{RT}{F} \left[\bar{U} \ln \frac{(4a'^2 + \bar{X}^2)^{\frac{1}{2}} + \bar{U} \bar{X}}{(4a'^2 + \bar{X}^2)^{\frac{1}{2}} + \bar{U} \bar{X}} + \right. \\ \left. + \ln \frac{a'}{a'} \frac{(4a'^2 + \bar{X}^2)^{\frac{1}{2}} + \bar{X}}{(4a'^2 + \bar{X}^2)^{\frac{1}{2}} + \bar{X}} \right] \quad [50]$$

El primer sumando del segundo miembro de la ecuación [50] corresponde al potencial de difusión que existe en el interior de la membrana, mientras que el segundo sumando es la suma algébrica de los dos potenciales Donnan que tienen lugar en las dos interfaces membrana-disolución. De la ecuación [50] pueden obtenerse 3 casos interesantes:

a) Cuando la concentración externa es grande comparada con la concentración de iones fijos \bar{X} , es decir $a \gg \bar{X}/2$, la ecuación se reduce a:

$$E = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a'}{a''} \quad [51]$$

la membrana tiene baja selectividad y el potencial de difusión es el término importante.

b) Cuando $a \ll \bar{X}/2$, la ecuación [50] se reduce a la de Nernst:

$$E_{\text{máx.}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a'}{a''} \quad [52]$$

correspondiente al potencial máximo a través de una membrana perm-selectiva. En este caso, no penetra electrólito en la

membrana, y el potencial de difusión es 0. La fuerza electromotriz queda reducida a la suma de los potenciales Donnan y el potencial de electrodo.

c) Este caso se refiere a la igualdad de concentraciones iónicas dentro y fuera de la membrana, es decir $a \approx \bar{X}/2$, y entonces [50] se puede escribir

$$E = -\frac{RT}{F} (\bar{t}_+ - \bar{t}_-) \ln \frac{a'}{a''} \quad [53]$$

en donde los números de transporte se refieren a la fase membrana. Teniendo en cuenta [52], la [53] se puede escribir

$$E/E_{\text{máx.}} = 2\bar{t}_+ - 1 \quad [54]$$

o también

$$\bar{t}_+ = \frac{E}{E_{\text{máx.}}} + 0,5 \quad [54a]$$

Esta expresión ha sido utilizada para calcular números de transporte en la fase membrana a partir de medidas de potenciales (96), como una medida de la selectividad de la membrana que decrece a medida que lo hacen los números de transporte.

Los números de transporte calculados mediante la expresión [54] han sido utilizados (96) para evaluar la permselectividad P_s de una membrana que viene dada por la expresión

sión:

$$P_s = \frac{\bar{t}_+ - t_+}{1 - t_+} \quad [55]$$

en donde \bar{t}_+ tiene el significado ya expresado y t_+ es el número de transporte del correspondiente ion en la disolución externa.

b) Termodinámica de procesos irreversibles aplicada a potenciales de membrana.

La mayoría de los fenómenos a que dan lugar las membranas de cambio iónico cuando separan disoluciones de electrolitos (fig. 14), llevan consigo una serie de procesos irreversibles que ocurren a su través, por lo que numerosos autores han realizado intentos para describir el comportamiento de las membranas en términos de la termodinámica de procesos irreversibles. Este procedimiento es más riguroso y real que el anteriormente expuesto y permite una mejor comprensión de los fenómenos que ocurren en el transporte a través de membranas.

El valor de las ecuaciones de flujo deducidas por este procedimiento, depende del punto de referencia elegido como centro de gravedad del sistema (97). En las ecuaciones de flujo que deduciremos a continuación se toma como referencia el plano perpendicular a la dirección de flujo a

través del centro de gravedad del sistema. El sistema está constituido por una membrana que actúa como una barrera que se opone al flujo de las diferentes especies químicas existentes a ambos lados y en contacto con la membrana, que constituyen los dos subsistemas (') y (''). La membrana se considera como una fase en la que las variables de estado son funciones continuas de las coordenadas espaciales.

En la fase membrana existen cuatro componentes: disolvente, contra-iones, co-iones y cargas fijas. Si la membrana está en contacto con un electrólito tipo AM las cargas eléctricas de los componentes son 0, +1, -1 y -1 respectivamente. Los flujos a través del sistema pueden ser debidos a la existencia de gradiente químico $\Delta \ln a_k$, presión ΔP , temperatura ΔT o potencial eléctrico. Los flujos individuales (en moles/unidad de área) relativos al centro de gravedad del sistema vendrán dados por

$$\vec{J}_i = n_i \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}) = \vec{J}_i^{\circ} - n_i \cdot \vec{v} \quad [56]$$

en donde n_i es la concentración molar del componente i, \vec{v}_i su velocidad y \vec{v} la velocidad del centro de gravedad del sistema, \vec{J}_i° el flujo absoluto y $n_i \cdot \vec{v}$ el flujo de convección.

El vector velocidad del centro de gravedad del sistema se puede expresar de la siguiente forma

$$\vec{v} = \frac{\sum n_i \cdot \vec{v}_i}{\sum n_i} = \frac{n_w \vec{v}_w + n_+ \vec{v}_+ + n_- \vec{v}_-}{n_w + n_+ + n_- + n_x} \quad [57]$$

El flujo absoluto del sistema de cargas fijas es cero ya que $\vec{v}_x = 0$ sin embargo el flujo relativo al centro de gravedad es $\vec{J}_x \neq 0$ y de acuerdo con [56]

$$\vec{J}_x = - n_x \cdot \vec{v} \quad [58]$$

tomando como punto de referencia el centro de masa del sistema se pueden obtener los flujos del catión \vec{J}_+ , anión \vec{J}_- , agua \vec{J}_w y cargas fijas \vec{J}_x .

Para obtener la relación entre las fuerzas asociadas y los flujos, es necesario calcular la función de disipación

$\Theta = T ds/dt$. El cálculo de la producción de entropía exige el uso de la relación de Gibbs que en función de las variables intensivas se expresa por (98):

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + P \frac{dv}{dt} - \sum \mu_k \frac{dc_k}{dt} \quad [59]$$

en donde s , u y v son la entropía energía interna y volumen por mol respectivamente, μ_k el potencial químico de la sustancia k y $c_k = \rho_k/\rho$ es la concentración de dicho componente.

$\rho_k = M_k/V$ es la masa del componente k por unidad de volumen (M_k masa de k ; V es el volumen) y ρ es la densidad total igual a $1/V$.

Para calcular dc_k/dt es necesario conocer previamente

$d\rho_k/dt$ y $d\rho/dt$ ya que

$$\frac{d\rho_k}{dt} = \frac{d(\rho_k/\rho)}{dt} = \left(-\frac{1}{\rho}\right) \frac{d\rho}{dt} - \left(-\frac{\rho_k}{\rho^2}\right) \frac{d\rho}{dt} \quad [60]$$

y para ello es necesario tener en cuenta que

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_k}{dt} &= \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \vec{v}_k \text{ grad } \rho_k \\ \frac{d\rho}{dt} &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \text{ grad } \rho \end{aligned} \quad [61]$$

Pero por otro lado, la derivada local con respecto al tiempo se puede expresar de la siguiente forma:

$$-\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\text{div } \rho_k \cdot \vec{v}_k \quad [62]$$

y sumando esta ecuación para todos los componentes del sistema ($k = 1, 2, \dots, n$) tenemos que

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div } \rho \cdot \vec{v} \quad [63]$$

El flujo del componente k con respecto al centro de gravedad del sistema viene dado por [56] y teniendo en cuenta [57], resulta que

$$\sum_{k=1}^n \vec{J}_k = 0 \quad [64]$$

es decir, que cada flujo depende de cada uno de los restan-

tes.

Combinando [56], [61], [62] y [63] obtenemos las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_k}{dt} &= -\rho_k \cdot \text{div } \vec{v} - \text{div } \vec{J}_k \\ \frac{d\rho}{dt} &= -v^{-2} \frac{dv}{dt} = -\rho \text{div } \vec{v} \end{aligned} \quad [65]$$

$$\frac{dc_k}{dt} = -\rho^{-1} \cdot \text{div } \vec{J}_k$$

Para calcular el primer término de la ecuación [59] es necesario conocer la ecuación de energía del sistema incluida la energía cinética del centro de masa que viene dada por la siguiente expresión (98).

$$d(\frac{1}{2}\vec{v}^2 + u)/dt = -\rho^{-1} \text{div}(P\vec{v} + \vec{J}_q) + \sum_{k=1}^n \vec{F}_k \cdot \vec{v}_k \rho_k \quad [66]$$

en donde \vec{J}_q es flujo calorífico y \vec{F}_k la fuerza externa aplicada sobre el componente k.

Considerando que

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\text{grad } P + \sum \vec{F}_k \rho_k \quad [67]$$

y restando $v dv/dt$ de [66], se obtiene la siguiente expresión

para el primer término del segundo miembro de la ecuación [59]

$$\frac{du}{dt} = -P \frac{dv}{dt} - \rho^{-1} \cdot \text{div } \vec{J}_q + \rho^{-1} \sum \vec{F}_k \cdot \vec{J}_k \quad [68]$$

Sustituyendo [65] y [68] en [59] se obtiene finalmente para el balance de entropía la siguiente expresión

$$\rho T \frac{ds}{dt} = - \text{div } \vec{J}_q + \sum \vec{F}_k \cdot \vec{J}_k + \sum \mu_k \text{div } \vec{J}_k \quad [69]$$

que también se puede escribir en la forma

$$\rho T \frac{ds}{dt} = \frac{- \text{div}(\vec{J}_q - \sum \mu_k \vec{J}_k)}{T} + \frac{\vec{J}_q \cdot \vec{X}_u + \sum \vec{J}_k \cdot \vec{X}_k}{T} = - \text{div} \vec{J}_s + \frac{\Theta}{T} \quad [70]$$

en donde

$$\vec{X}_u = - (\text{grad } T)/T \quad [71]$$

$$\vec{X}_k = \vec{F}_k - T \text{ grad } (\mu_k/T)$$

Las expresiones [71] tienen la forma de ecuaciones de balance. El cambio de entropía viene originado por dos causas: divergencia negativa del flujo de entropía

$$\vec{J} = (\vec{J}_q - \sum \mu_k \vec{J}_k)/T \quad [72]$$

y la producción de entropía con una intensidad igual a

$$-\frac{1}{T} (\vec{J}_q \cdot \vec{X}_u + \sum \vec{J}_k \cdot \vec{X}_k) \quad [73]$$

que evidentemente es la suma de los flujos \vec{J}_q y \vec{J}_k y las fuerzas correspondientes \vec{X}_u y \vec{X}_k .

De acuerdo con el esquema de la teoría de Onsager, se puede suponer en primera aproximación una relación lineal entre flujos y fuerzas, se obtienen entonces las llamadas ecuaciones fenomenológicas

$$\vec{J}_i = \sum_k L_{ik} \vec{X}_k + L_{iu} \vec{X}_u \quad [74]$$

$$\vec{J}_q = \sum_k L_{uk} \vec{X}_k + L_{uu} \vec{X}_u \quad [75]$$

en las que los coeficientes cumplen el teorema fundamental de Onsager, a saber

$$L_{ik} = L_{ki} \quad ; \quad L_{iu} = L_{ui} \quad ; \quad L_{uk} = L_{ku} \quad [76]$$

Introduciendo el coeficiente Q^* definido mediante la expresión

$$L_{iu} = \sum_k L_{ik} \cdot Q_k^* \quad [77]$$

que se puede interpretar como el transporte de calor por mol a temperatura constante ($\vec{X}_u = 0$), obtenemos la expresión

$$\vec{J}_i = \sum_k L_{ik} (\vec{X}_k + Q_k^* \vec{X}_u) \quad [78]$$

Sustituyendo el valor de las fuerzas dadas por [71]

en la ecuación [78] y teniendo en cuenta que

$$\mu_k = -s_k \text{ grad } T + v_k \text{ grad } P + RT \text{ grad } \ln a_k \quad [79]$$

se obtiene finalmente para \vec{J}_i la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \vec{J}_i &= \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \left[-e_k \text{ grad } \varphi - \text{grad}(\mu_k - \mu_n) + (\mu_k - \mu_n)/T \text{ grad } T - (Q_k^*/T) \text{ grad } T \right] \\ &= \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \left[-e_k \text{ grad } \varphi - (v_k - v_n) \text{ grad } P - RT \text{ grad } \ln (a_k/a_n) - \right. \\ &\quad \left. - (Q_k^* - h_k + h_n) / T \text{ grad } T \right] \quad [80] \end{aligned}$$

en donde h_k , v_k y a_k son respectivamente la entalpía, el volumen parcial molar y la actividad del componente k.

La ecuación [80] nos permite escribir los parámetros eléctricos en función de los coeficientes fenomenológicos.

La densidad de corriente a través de la membrana será:

$$\vec{I} = \sum_{i=1}^{n-1} e_i \vec{J}_i = \sum_{i=1}^{n-1} (e_i \vec{J}_i + e_i n_i \vec{v}) \quad [81]$$

puesto que $\vec{J}_x^* = 0$.

De acuerdo con el principio de electroneutralidad

$$e_x n_x + \sum_{i=1}^{n-1} e_i n_i = 0 \quad [82]$$

podemos escribir

$$\vec{J}_x = -n_x \vec{v}_x, \quad \vec{I} = \sum_{i=1}^{n-1} e_i \vec{J}_i - e_x n_x \vec{v} = \sum_{i=1}^{n-1} e_i \vec{J}_i \quad [83]$$

Sustituyendo [80] en [83] queda finalmente

$$\vec{I} = \sum_{i,k} e_i \cdot L_{ik} \left[-e_k \text{ grad } \varphi - (v_k - v_n) \text{ grad } P - RT \text{ grad } \ln(a_k/a_n) - (Q_k^* - h_k + h_n)/T \text{ grad } T \right] \quad [84]$$

La densidad de corriente transportada por el componente k será

$$\vec{I}_k = F \vec{J}_k = \sum_i L_{ik} \left[-e_i \cdot \text{grad } \varphi - (v_i - v_n) \text{ grad } P - RT \text{ grad } \ln(a_i/a_n) - (Q_i^* - h_i - h_n)/T \text{ grad } T \right] \quad [85]$$

Podemos relacionar los coeficientes fenomenológicos con la conductividad de la membrana y los números de transporte; así para la conductividad κ podemos escribir

$$\kappa = (I / -\text{grad } \varphi) \quad \text{grad } P=0, \text{ grad } T=0, \text{ grad } \ln(a_k/a_n) = 0$$

$$= \sum L_{ik} e_i e_k \quad [86]$$

Por otro lado, el número de transporte de la especie k , t_k , expresa la fracción de corriente transportada por dicha especie

$$t_k = (F \vec{J}_k / \vec{I}) \quad \text{grad } P=0, \text{ grad } T=0, \text{ grad } \ln(a_k/a_n) = 0$$

$$= F \sum_i L_{ki} e_i / \kappa \quad [87]$$

Despejando $-\text{grad } \varphi$ de la ecuación [84] y teniendo en cuenta [86] y [87] obtenemos para el gradiente de potencial la siguiente expresión

$$-\text{grad } \varphi = I/k + \frac{1}{F} \sum_k t_k \left[(v_k - v_n) \text{grad } P + RT \text{grad} (\ln a_k - \ln a_n) + (Q_k - h_k + h_n) / T \text{grad } T \right] \quad [88]$$

En la determinación experimental de potenciales, la densidad de corriente es cero en el momento de la medida. Considerando el flujo unidireccional podemos deducir de la ecuación anterior el potencial de membrana si la temperatura y la concentración son uniformes en la dirección de flujo; también podemos obtener el potencial si la presión y la concentración permanecen uniformes en la dirección de flujo.

Particular importancia reviste el potencial de membrana cuando varía la concentración a través de la membrana permaneciendo uniforme la temperatura y la presión. En este caso se obtiene la ecuación

$$-FE/RT = \ln a_{II}/a_I + \int_1^{\Pi} \sum_k t_k (d \ln a_k - d \ln a_n) \quad [89]$$

siendo $\ln a_{II}/a_I$ la contribución de los electrodos a la fem total.

En la ecuación [89] el signo de t_k depende de e_k que puede ser positivo o negativo; según esto

$$t_+ = t_- - t_x = 1 \quad [90]$$

Teniendo en cuenta el principio de electroneutralidad

$$n_+ - n_x = n_- \quad [91]$$

y las relaciones de Gibbs - Duhem

$$n_+ d\ln a_+ + n_- d\ln a_- + n_x d\ln a_x + n_n d\ln a_n = 0 \quad [92]$$

obtendremos la ecuación final del potencial de concentración

$$-E = -\frac{RT}{F} \int_1^{\Pi} \left((t_+ - t_x n_+/n_x) d\ln a_+^2 - (n_n/n_x) t_x d\ln a_n + (1-2t_+) d\ln a_n \right) \quad [93]$$

donde t_+ y t_x son los números de transporte de cationes y aniones fijos definidos según [87] respecto al centro de masa del sistema.

Tomando como referencia la membrana, podemos definir el número de transporte "verdadero" de cationes mediante la expresión

$$t_+^* = t_+ - t_x n_+/n_x \quad [94]$$

Igualmente el segundo sumando de 93 expresa el número de transporte del disolvente a través de la membrana

$$t_n = - (n_n/n_x) t_x \quad [95]$$

Introduciendo [94] y [95] en [93], el potencial de concentración adopta finalmente la siguiente forma

$$-E = -\frac{RT}{F} \int_I^{II} 2t_+^* d\ln a_+ + t_n d\ln a_n + (1-2t_+) d\ln a_n \quad [96]$$

Si en la ecuación anterior consideramos \vec{J}_n igual a cero ésta toma la forma

$$-E = -\frac{RT}{F} \left[\int_I^{II} 2t_+^* d\ln a_+ + \int_I^{II} t_n d\ln a_n \right] \quad [97]$$

que es idéntica a la propuesta por Hills y col. (69) deducida también mediante aplicación de los conceptos de la termodinámica de procesos irreversibles pero considerando como velocidad del centro de gravedad del sistema la del disolvente. La diferencia entre esta expresión y la [96] obtenida por nosotros considerando la ecuación [57], es el sumando

$$S = -\frac{RT}{F} (1-2\bar{t}_+) d\ln a_n \quad [98]$$

cuya contribución a la fem total originada por la membrana depende además de otros parámetros de los que nos ocuparemos más adelante, de la relación de concentraciones de electrólito a ambos lados de la membrana. La conveniencia de considerar o despreciar este sumando en el potencial de concentración se examinará con detalle al aplicar esta teoría a las membranas de celulosa de cuyo estudio nos ocupamos en la presente Memoria.

VI. APLICACION DE LA TEORIA TMS A LAS MEMBRANAS CELULOSICAS

Como ya se ha indicado al hablar de sus fundamentos teóricos, la teoría TMS expresa el potencial de membrana en función de las actividades de las disoluciones externas, las cargas fijas y las actividades en la fase de membrana.

Para la evaluación de dichas magnitudes la ecuación de equilibrio de Donnan es de una utilidad extraordinaria. Sin embargo, para que los datos obtenidos a partir de ésta sean representativos es necesario medir dichas magnitudes en experiencias aisladas dentro de un amplio intervalo de concentraciones externas de electrólito ya que la naturaleza de las interacciones membrana-disolución, que determinan el comportamiento de la membrana y por consiguiente el valor del potencial, son de índole muy distinta según la concentración de la disolución con la que la membrana está en contacto (74). Así, cuando una membrana cambiadora de cationes se coloca entre dos disoluciones diluídas, y se aplica un potencial eléctrico a través de ella, la corriente eléctrica es transportada por los cationes ya que los aniones

de la disolución están prácticamente excluidos de la membrana y los grupos negativos anclados en ella son totalmente inmóviles. Por consiguiente, en disoluciones diluidas, las membranas cambiadoras de cationes son casi impermeables a los aniones actuando a modo de tamices que excluyen los aniones. Análogo efecto ejercen las membranas aniónicas sobre los cationes. Cuando la concentración aumenta el electrólito de la disolución penetra en la membrana y ahora tanto los aniones como los cationes, participan en el transporte de la corriente a través de la membrana y la perm-selectividad de ésta disminuye, siendo cada vez menor con respecto a su valor máximo.

La aplicación de la ecuación de Donnan lleva consigo la aceptación de que las cargas se encuentran dispersas uniformemente condición que se cumplirá mucho más fácilmente en las membranas homogéneas que en las heterogéneas.

Las membranas de celulosa modificada objeto de nuestro estudio son de tipo heterogéneo por lo que la aplicación de la teoría TMS a las mismas y la comparación de los potenciales obtenidos mediante esta y los experimentales serán de suma importancia para estimar las propiedades de este nuevo tipo de cambiadores de ion. En este tipo de membranas la variación de la concentración del electrólito a través de las mismas es diferente al que se verifica en el caso de

membranas homogéneas puesto que la estructura de las membranas heterogéneas se considera, desde el punto de vista microscópico, como una fase discontinua. Por otro lado, se acepta el criterio de que en este tipo de membranas pueden existir espacios intersticiales que se llenan de disolución por lo que absorción de electrólito que se observa no es debida únicamente al equilibrio Donnan.

Es de hacer notar sin embargo, que la constancia de concentración de grupos fijos supuesta para las membranas homogéneas no se puede considerar como un hecho rigurosamente cierto. En este tipo de membranas las cargas fijas se encuentran uniformemente distribuídas cuando están secas o en contacto con una disolución de electrólito única, sin embargo, cuando una membrana está en contacto con disoluciones de electrólitos diferentes o del mismo pero a distintas concentraciones tienen lugar diferentes grados de hinchamiento de la membrana. De esta forma cuando una membrana cambiadora separa dos disoluciones del mismo electrólito pero a distinta concentración, que es el caso que nos interesa para el estudio de nuestros potenciales, la cara en contacto con la disolución más diluída se hincha más que la correspondiente a la más concentrada lo cual puede ser motivo de que la concentración de cargas fijas varíe a través de la membrana.

Por consiguiente, el estado real en que se encuentra en la práctica una membrana homogénea representa en sí un es-

tado de heterogeneidad más o menos acusada dependiente de su propia estructura por lo que consideramos de sumo interés el estudio y aplicación de la teoría TMS a las membranas de celulosa modificada de tipo heterogéneo. Los resultados obtenidos a la vez que nos permitirán una identificación de las mismas nos darán una medida de su comportamiento en relación con las membranas de otros tipos más ampliamente estudiados, a base de polímeros artificiales.

Para la evaluación de los parámetros presentes en la ecuación [48] del potencial de membrana deducida sobre la base de la teoría TMS, es necesario el conocimiento de la composición de la fase de membrana a diferentes concentraciones. Dicho conocimiento se puede lograr si se tiene en cuenta la interacción que se establece entre los grupos iónicos fijos presentes en la membrana y los iones de la disolución externa.

Para que una membrana presente buenas propiedades de cambio iónico es necesario no solamente una concentración adecuada de grupos fijos sino también una estructura que favorezca la interacción de estos grupos con el electrolito externo. Las membranas de cambio iónico fuerte a base de celulosa modificada cumplen estos requisitos y el estudio y análisis de la composición de las mismas no ha representado mayor inconveniente. Sin embargo las membranas a base de acetato de celulosa injertado, de carácter iónico

débil, no se han podido estudiar debido a una serie de inconvenientes que representa el manejo de las mismas.

El acetato de celulosa posee un moderado grado de cristalinidad debido a que las fuerzas intermoleculares son lo suficientemente fuertes para restringir los movimientos moleculares y crear así zonas más o menos ordenadas. En el acetato de celulosa injertado, cual es el caso de nuestras membranas las ramas laterales tienen una gran flexibilidad y esta se encuentra fuertemente influenciada por la cantidad de electrólito absorbido de forma que al variar ésta, la disposición de los grupos COO^- con respecto a la superficie de poro también cambia y con ésta a su vez varía el comportamiento y propiedades de la membrana por lo que los resultados obtenidos en un experimento determinado con frecuencia no son reproducibles. Además como se verá seguidamente al hablar del procedimiento utilizado para las membranas de cambio iónico fuerte, para la determinación experimental de ciertas magnitudes es necesario secar la membrana y cuando esto tiene lugar en las de acetato de celulosa y posteriormente se vuelve a hinchar con la disolución de electrólito, no recupera sus propiedades primitivas debido a una nueva reorganización molecular que experimentan las cadenas de acetato de celulosa injertado.

La evaluación de las magnitudes en función de las cuales se expresa el potencial de membrana según la teoría TMS se ha llevado a cabo mediante un estudio detallado de

la fase de membrana, realizado de la forma que se expone a continuación.

a) Análisis de la fase de membrana.

Contenido en agua de las membranas.- Las membranas se sumergieron en la disolución durante unos 20 minutos agitándolas ocasionalmente y después se secaron superficialmente entre dos hojas de papel de filtro de buena calidad con el fin de evitar que éste suelte fibrillas que se adhieren superficialmente a la membrana dando un peso erróneo de esta. Una vez seca de esta forma la membrana se pesó entre dos vidrios de reloj. A continuación se volvió a sumergir la membrana de nuevo en la disolución y se repitió la operación de secado y pesada realizándose esto unas 10 ó 15 veces tomando finalmente como valor verdadero el promediado de los obtenidos.

El contenido en agua de la membrana se expresa en gramos de agua absorbidos por la membrana/gramos de membrana húmeda. El numerador de la anterior relación se obtiene por diferencia entre la anterior pesada de la membrana húmeda y el peso de la misma seca. La membrana se secó a vacío sobre pentóxido de fósforo a temperatura ambiente.

Los valores experimentales se recogen en las tablas XXV y XXVI para la membrana catiónica fuerte A-4 y aniónica fuerte B-2 respectivamente y en ellas se puede observar que la cantidad de agua embebida en la membrana disminuye

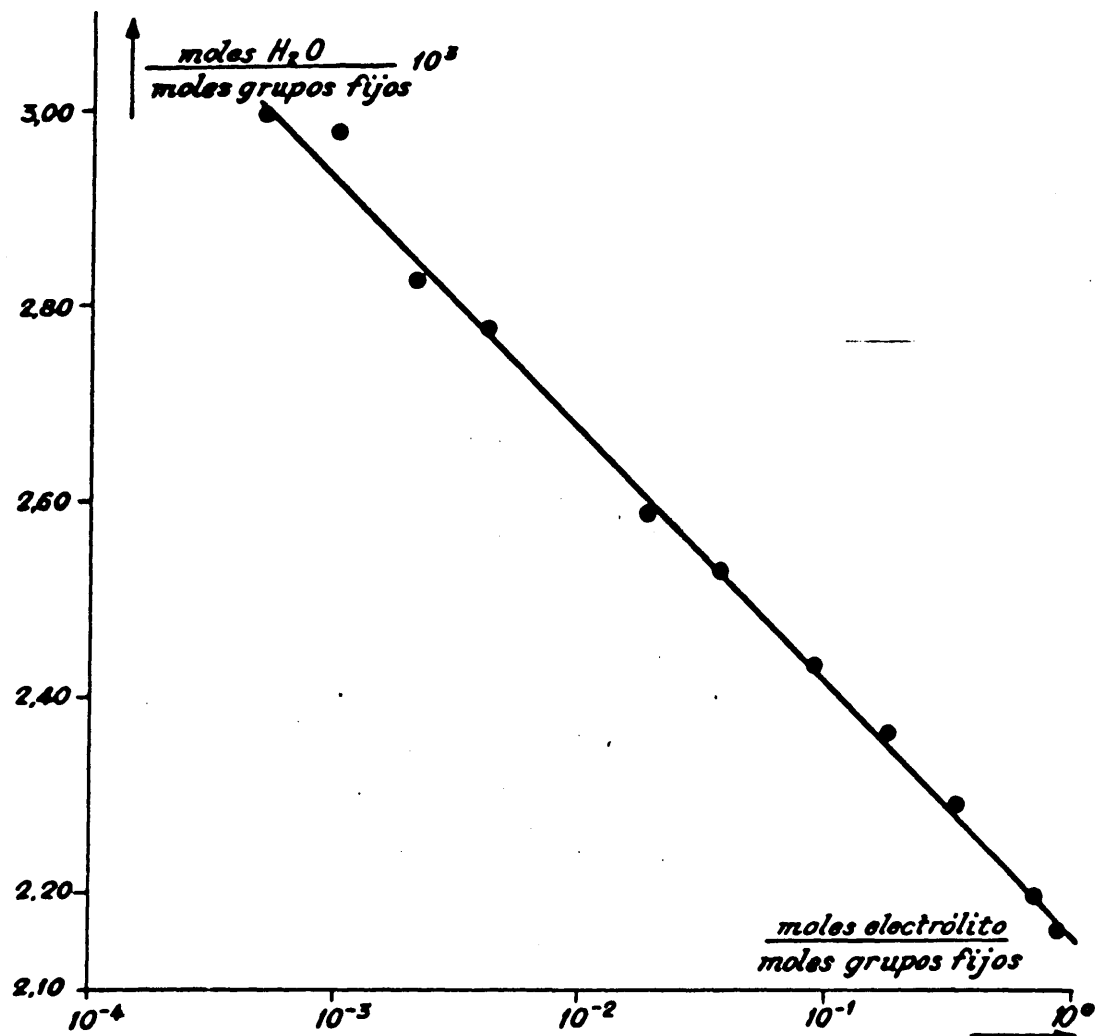


Fig. 18 - Contenido en agua de la membrana catiónica A-4

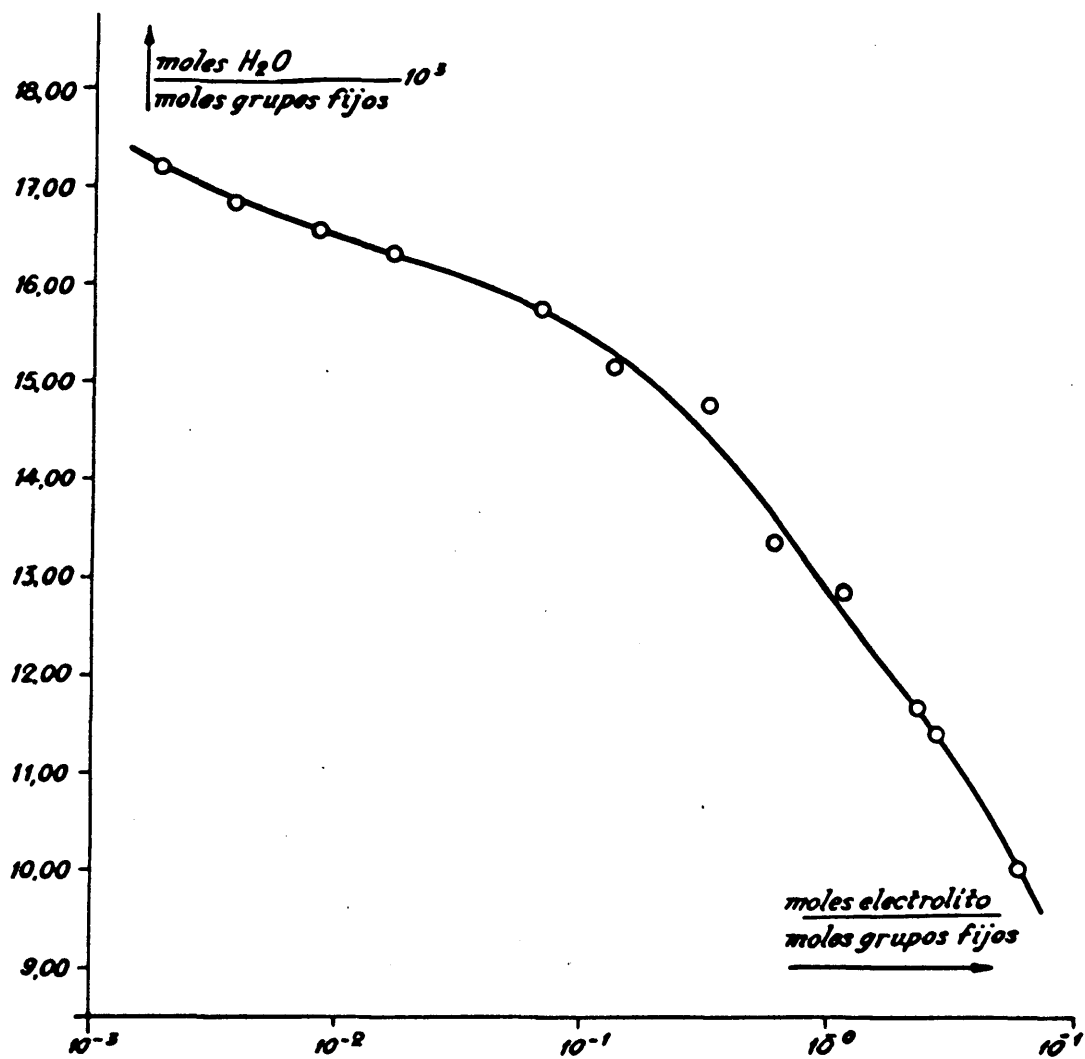


Fig. 19 - Contenido en agua de la membrana aniónica B-2

a medida que aumenta la concentración del electrólito externo. En las figuras 18 y 19 se representan los datos experimentales en moles de agua en la fase de membrana frente al número de moles de electrólito embebido ambos calculados sobre la base de moles de grupos fijos en la membrana.

Capacidad de cambio.- Debido a la distinta naturaleza de las membranas la estimación de la capacidad de las mismas se efectuará de forma apropiada para cada tipo de membrana de acuerdo con la clase de grupos a determinar.

En el caso de las membranas catiónicas se dejó equilibrar la membrana con la disolución NaCl durante 30 minutos transcurridos los cuales se lavó superficial y repetidamente hasta que las aguas de lavado no dieron reacción de cloruros. A continuación se colocó la membrana en un recipiente adecuado y se sumergió en una cantidad exactamente conocida, alrededor de unos 20 gramos, de HNO_3 0,05N durante unos 30 minutos agitando ocasionalmente. Transcurrido este tiempo se decantó el líquido y se lavó repetidas veces la membrana con agua de conductividad, añadiendo las aguas de lavado a la disolución original, valorándose a continuación todo en el mismo recipiente. El contenido en ácido y cloruros se determinó valorando contra NaOH 0,05 N exenta de carbonatos y AgNO_3 0,05N respectivamente. La cantidad de ácido intercambiado por la membrana es igual a la cantidad de cargas

fijas y el contenido en cloruros equivale a la concentración de co-iones. Estas cantidades así determinadas para las diferentes disoluciones de electrólito se usaron para calcular los correspondientes valores de los coeficientes de actividad en la membrana mediante la ecuación de Donnan [40] en la que \bar{m}_+ y \bar{m}_- representan las molalidades del contra-ion y co-ion respectivamente, en la fase de membrana, en el caso de la membrana catiónica, invirtiéndose el signo de la notación para las membranas aniónicas.

Debido a la gran exactitud que requiere la determinación de las magnitudes anteriores, todas las valoraciones se realizaron utilizando buretas de pesada habiéndose tenido especial cuidado en evitar el error de contrapeso, debido al volumen de la bureta.

Las valoraciones de las disoluciones de NaOH y AgNO₃ se realizaron por los métodos corrientes para este tipo de disoluciones (75) contra las sustancias patrones primarios usuales. Para el manejo de la disolución de NaOH exenta de carbonatos se operó con una bureta automática en atmósfera exenta de dióxido de carbono impidiendo el acceso al interior de la misma haciendo pasar aire a través de tubos cargados con cals sodada.

Para el análisis de la membrana aniónica se colocó ésta en una disolución de Ca(NO₃)₂ 0,03M durante una media hora; a continuación se decantó la disolución y se lavó la

Magnitudes características de la fase de membrana en función de la concentración externa. Membrana catiónica A-4

m_+ (molalidad)	γ_+	Contenido en agua w, gramos de agua/gramos membrana húmeda	\bar{m}_- (molalidad)	\bar{X} (molalidad)	$\bar{\gamma}_e \pi \bar{V} / 2RT$	$z = \bar{\gamma}_+ / \gamma_+$
0,001162	0,963	0,128	0,056	2,369	0,003	0,003
0,002334	0,949	0,128	0,061	2,383	0,006	0,006
0,005320	0,926	0,128	0,065	2,505	0,012	0,013
0,01062	0,900	0,127	0,070	2,546	0,022	0,024
0,05053	0,820	0,126	0,089	2,707	0,083	0,101
0,1014	0,776	0,125	0,116	2,753	0,136	0,175
0,2546	0,721	0,124	0,145	2,828	0,280	0,388
0,5166	0,680	0,122	0,222	2,875	0,424	0,624
0,9871	0,657	0,120	0,325	2,921	0,632	0,962
2,096	0,672	0,117	0,639	2,969	0,927	1,379
2,639	0,695	0,116	0,821	2,983	1,038	1,494
6,233	0,989	0,112	2,843	3,042	1,507	1,524

membrana repetidas veces con agua de conductividad después de lo cual se sumergió en una cantidad perfectamente conocida de NaCl en la que se mantuvo unos 30 minutos agitando ocasionalmente. Transcurrido este tiempo se decantó la disolución y lavó la membrana repetidas veces con agua de conductividad recogiendo disolución y aguas de lavado, en un mismo recipiente para su posterior valoración. En las aguas de lavado, y en experiencias distintas, se valoraron el contenido en iones Ca^{2+} , contra AEDT 0,01M usando negro de eriocromo T como indicador, que es equivalente a la concentración de co-iones en la membrana, y los iones Cl^- , contra AgNO_3 0,05N cuyo número es igual al de cargas fijas en la membrana.

Al igual que en el caso de la membrana catiónica, las valoraciones se realizaron utilizando buretas de pesada, habiéndose realizado las valoraciones, conservación y manejo de las disoluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, AEDT y AgNO_3 , por los procedimientos y métodos usuales (75).

Una vez realizados los análisis según los procedimientos indicados se calcularon las concentraciones de cargas fijas co-iones y contra-iones. Las unidades en que se expresan \bar{X} , \bar{m}_+ y \bar{m}_- son moles por kg. de agua en la membrana. Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas XXV y XXVI.

Magnitudes características de la fase de membrana en función de la concentración. Membrana aniónica B-2

m_{\pm} (molalidad)	γ_{\pm}	Contenido en agua w, grs. de agua/grs.membrana húmeda.	\bar{m}_{\pm} (molalidad)	\bar{X} (molalidad)	$\bar{\gamma}_{\pm} \frac{\pi \bar{V}}{2RT}$	$z = \bar{\gamma}_{\pm} / \gamma_{\pm}$
0,001294	0,961	0,215	0,017	1,869	0,007	0,007
0,002597	0,947	0,214	0,017	1,882	0,014	0,015
0,006090	0,922	0,214	0,019	1,893	0,030	0,033
0,01216	0,897	0,213	0,021	1,913	0,054	0,060
0,05203	0,818	0,211	0,027	1,932	0,184	0,225
0,1045	0,775	0,210	0,032	1,957	0,321	0,414
0,2497	0,723	0,208	0,044	1,969	0,604	0,835
0,5065	0,678	0,205	0,063	2,040	0,945	1,394
1,025	0,658	0,202	0,098	2,057	1,469	2,233
2,180	0,676	0,197	0,202	2,106	2,161	3,197
2,641	0,695	0,195	0,241	2,139	2,425	3,489
6,237	0,989	0,188	0,743	2,232	4,148	4,194

b) Actividad de los iones en la fase de membrana.

Una vez conocidas las concentraciones de co-iones y contra-iones en la fase de membrana se puede calcular el término $\bar{\gamma}_{\pm} \exp(\pi \bar{V}/2RT)$ mediante [40] que numéricamente es igual al coeficiente de actividad en la fase de membrana puesto que, según hemos indicado, $\exp(\pi \bar{V}/2RT)$ se puede considerar igual a la unidad. Los valores de los coeficientes de actividad en la fase de membrana obtenidos de esta forma, se encuentran en las tablas XXV y XXVI. En éstas se incluye también (columna 7) el coeficiente $\bar{\gamma}_{\pm}/\gamma_{\pm}$ que representa la relación entre los coeficientes de actividad en la fase membrana y en la disolución externa de electrólito. Los valores de γ_{\pm} se encuentran tabulados (76).

A la vista de estos resultados, se puede observar que el coeficiente de actividad en la fase membrana disminuye a medida que la concentración externa de electrólito se hace más pequeña al contrario de lo que ocurre para las disoluciones de electrólito en las que a medida que disminuye la concentración, el coeficiente de actividad se hace mayor y aproxima a la unidad. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por otros autores usando distintos sistemas disolución-membrana (72, 73, 77-85), pero la disminución anormal del coeficiente de actividad en la fase membrana es un problema que todavía no está del todo esclarecido.

Los valores del coeficiente $\bar{\gamma}$ nos dan una medida de la disminución de $\bar{\gamma}_t$ con el descenso de la concentración de electrólito externo. A bajas concentraciones, los valores de $\bar{\gamma}_t$ son apreciablemente menores que en la fase acuosa pero a concentraciones más elevadas, no difieren mucho lo cual soporta el criterio ampliamente admitido de que éste tipo de cambiadores de iones se pueden considerar como electrólitos concentrados y que estos electrólitos embebidos están totalmente disociados en la fase membrana (86). En general las interacciones entre el electrólito embebido y el "electrólito-membrana" son relativamente pequeñas.

El aumento de los valores de $\bar{\gamma}_t$ con la concentración de electrólito externo se puede atribuir a la oclusión del electrólito sobre las superficies y a la absorción de co-iones por las impurezas presentes en la fase membrana. Estas impurezas son de muy distinta naturaleza, de acuerdo con la clase de membrana habiéndose indicado (85) como muy frecuentes la presencia de aminas terciarias en membranas cambiadoras de aniones lo cual justificaría los valores más elevados de $\bar{\gamma}_t$ obtenidos para la membrana aniónica B-2 en comparación con la catiónica A-4, tal como se puede apreciar en la fig. 20. En tales casos parte del electrólito atribuido a la fase membrana pertenece en realidad a la disolución externa y el error es tanto mayor cuanto más diluida es la disolución de electrólito. Gustafson (87) ha calculado

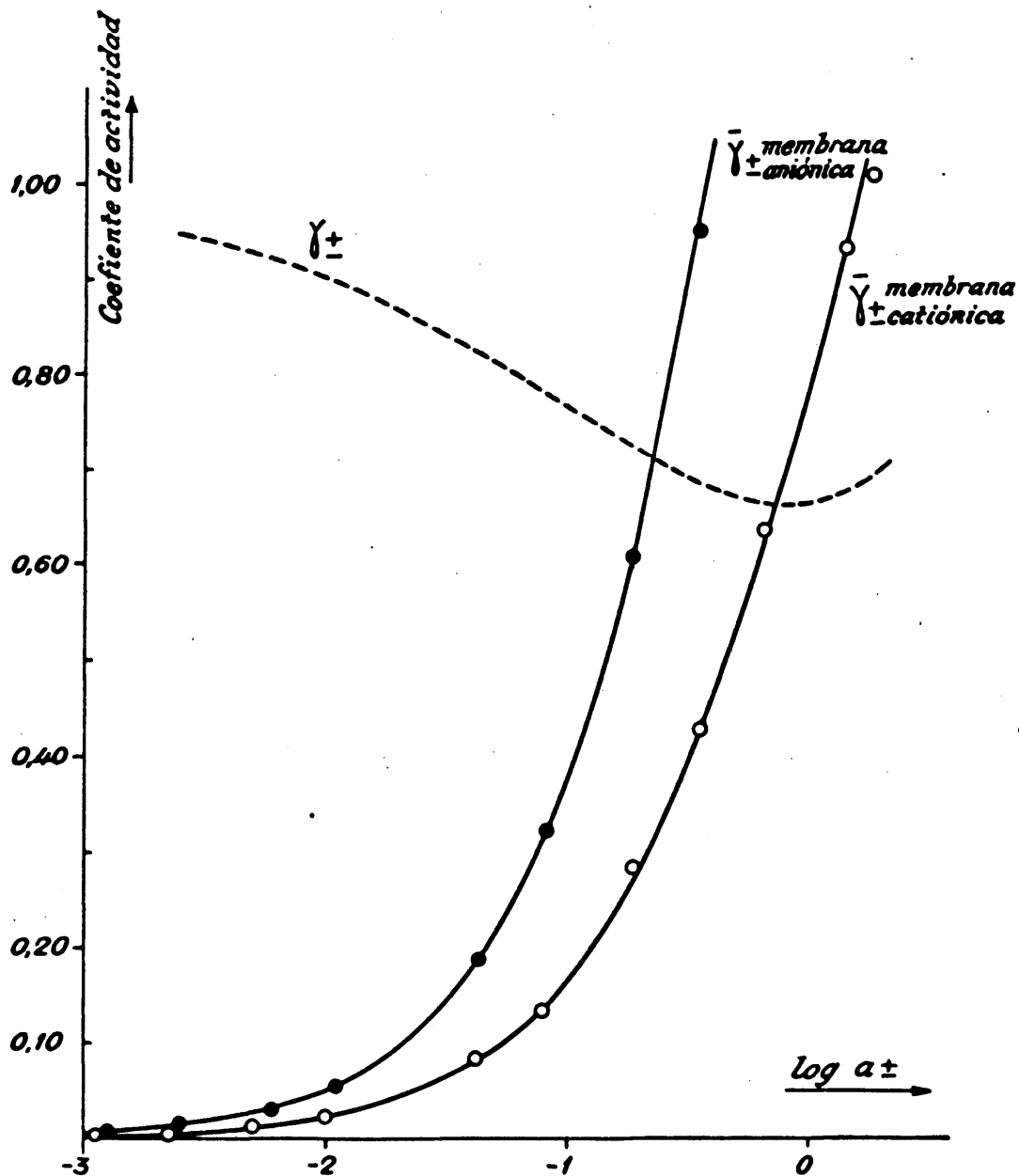


Fig.20 - Coeficientes de actividad en función de la concentración

los valores de $\bar{\gamma}_t$ teniendo en cuenta las correcciones del electrólito ocluido encontrando que los valores de $\bar{\gamma}_t$ disminuyen también al decrecer la concentración de electrólito aunque lo hacen más lentamente que en el caso en que no se tiene en cuenta el error debido a la oclusión. Otros autores (85), utilizando técnicas más refinadas han obtenido valores de los coeficientes de actividad que se mantienen prácticamente constantes en un amplio rango de concentraciones de electrólito externo.

Se ha indicado (84) que los valores anormalmente bajos de $\bar{\gamma}_t$ a concentraciones diluidas es debido a la existencia de un solapamiento considerable de dobles capas cuya formación es mucho más probable en el caso de membranas heterogéneas como las aquí estudiadas, que en membranas homogéneas. Por esta razón, se ha postulado que la ecuación desarrollada por Schofield (88) basada en la teoría de la doble capa eléctrica de Gouy-Chapman justifica mucho mejor los resultados experimentales que la teoría de Donnan.

Es de hacer notar que los valores de los coeficientes de actividad en la fase de membrana dependen fundamentalmente de la estructura de ésta, de la naturaleza de los iones fijos anclados en ella y los iones presentes en la disolución con la que ésta en equilibrio, además de la concentración de la disolución en sí. Estos factores deben tenerse presentes a la hora de considerar los resultados de un

experimento máxime si tenemos en cuenta que es muy difícil calcular teóricamente los coeficientes de actividad en la fase de membrana. A pesar de esta dificultad, se han realizado algunos intentos con éxito bastante positivo, entre los que merecen mencionarse el trabajo de Mackie y Meares (73) que han aplicado la teoría de Katchalsky de disoluciones de polielectrólitos no entrecruzados, a sistemas cambiadores de iones para calcular los coeficientes de actividad de iones pequeños en la fase de membrana. La aplicación de esta teoría exige el conocimiento de una serie de parámetros de muy difícil e incluso a veces imposible evaluación.

Lazare y col. (89) han desarrollado un método basado en el concepto de la distribución de carga en resinas de cambio iónico de Overbeek. El tratamiento matemático del método es bastante complicado y los cálculos difíciles y pesados, no habiéndose realizado una comprobación de los coeficientes de actividad en la fase de membrana calculados por este método.

Hills y col. (83) han obtenido experimentalmente valores de los coeficientes de actividad, en un sistema constituido por disoluciones de KOH y membranas de polimetacrilato de metilo reticulado, que se desvían considerablemente de los valores calculados mediante la teoría de Mackie y Meares, pero que coinciden satisfactoriamente con los

predichos por la teoría de Lazare y col. Esta concordancia no ha podido ser confirmada sin embargo por Lakshminarayanaiah con otros sistemas en experiencias posteriores (77).

c) Análisis de potenciales

Una vez conocidos los parámetros esenciales de la fase de membrana \bar{X} , ω y Q (figs. 21 y 22), éste último calculado a partir de la ecuación [35], estamos en condiciones de calcular los potenciales de membrana por medio de la expresión deducida según los postulados de la teoría TMS. Antes de entrar en la discusión de los resultados numéricos obtenidos, debemos indicar que estos han sido calculados considerando los términos $\bar{\gamma}_+$, $\bar{\gamma}_-$ y $e^{\pi\bar{V}/2RT}$ iguales a la unidad en la ecuación [48]. El término U se calculó sobre la base de las movilidades límites de los iones Na^+ y Cl^- en disolución acuosa de acuerdo con la expresión

$$U = \frac{\bar{u}_+ - \bar{u}_-}{\bar{u}_+ + \bar{u}_-} = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad [99]$$

El procedimiento adoptado pues para el cálculo de los potenciales, no es riguroso ya que no está de acuerdo con el hecho observado de que los coeficientes de actividad en la fase de membrana son distintos a la unidad. Sin embargo cuando se utilizan los valores de $\bar{\gamma}_\pm$ y Q de las tablas XXV y

XXVI, y XXVII y XXVIII respectivamente, los valores de E obtenidos mediante [48] difieren mucho de los encontrados experimentalmente, circunstancia que ha sido indicada también por otros autores (71, 83, 99) utilizando diversos sistemas membrana-disolución electrolítica. La aceptación de las condiciones arriba indicadas, pese a apartarse de la rigurosidad teórica, proporciona unos valores de potenciales de membrana que justifican de modo satisfactorio los obtenidos experimentalmente, habiéndose discutido ya anteriormente (69) las razones de estas simplificaciones. En las tablas XXVII y XXVIII se encuentran los potenciales de membrana de las membranas catiónica A-4 y aniónica B-2 respectivamente. En dichas tablas se expresan las contribuciones al potencial total dado por la ecuación [48], de los dos términos de ésta, es decir los potenciales Donnan y de difusión cuya suma es el potencial total, que en las tablas aparece en la columna 7 bajo la denominación de E_{TMS} . Los potenciales así obtenidos se comparan con los experimentales, pudiéndose observar que, la concordancia es bastante buena ($E_{TMS} - E_{exp.} < 0,14$ mV. para la membrana catiónica y $E_{TMS} - E_{exp.} < 0,85$ mV para la aniónica.) para valores de la concentración externa menores de 0,1 m.

Al aumentar la concentración de la disolución externa, la discrepancia entre los valores calculados y los experimentales se hace cada vez mayor tanto para la membrana anió-

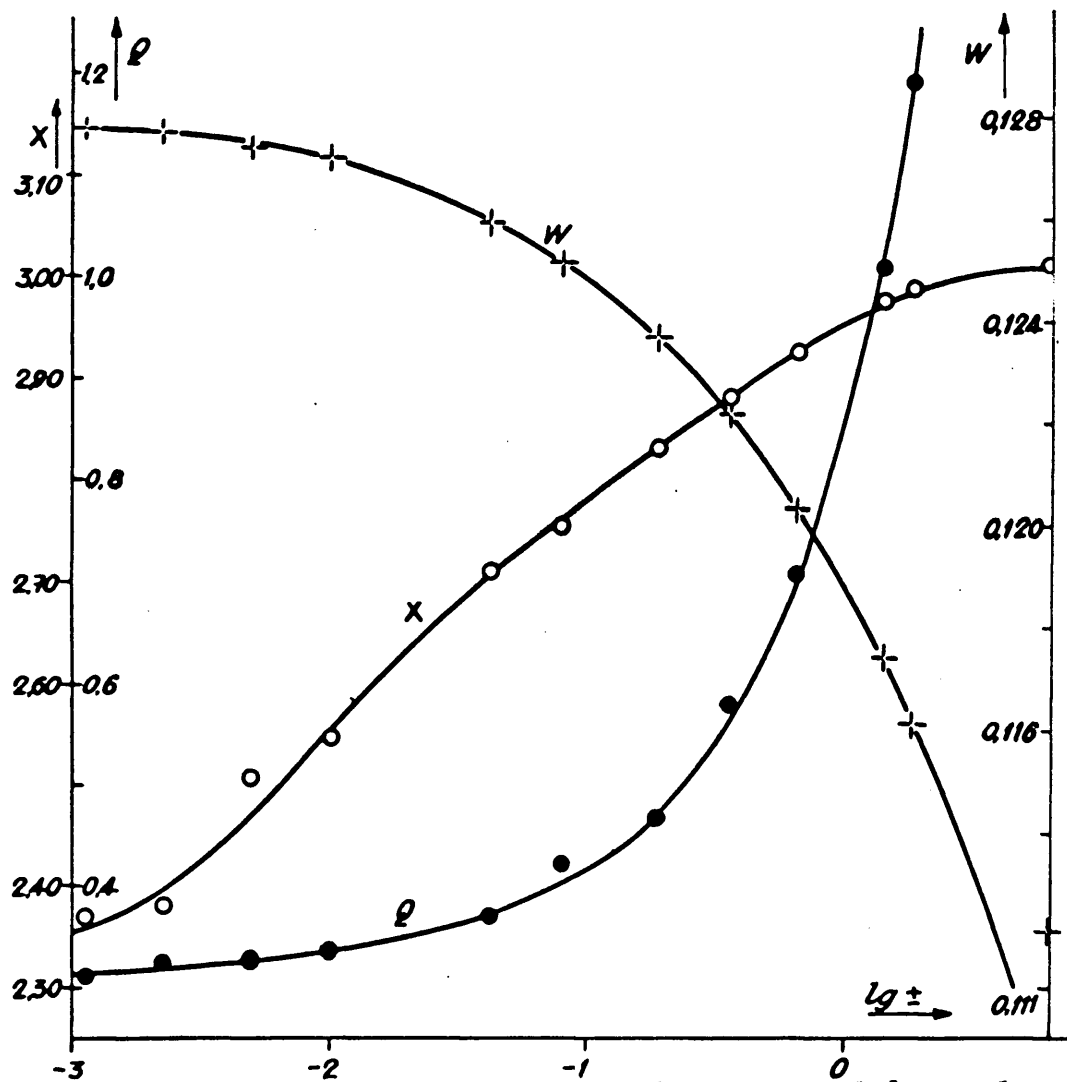


Fig. 21 - Características interfaciales X , W y Q de la membrana catiónica A-4 en función de la concentración externa.

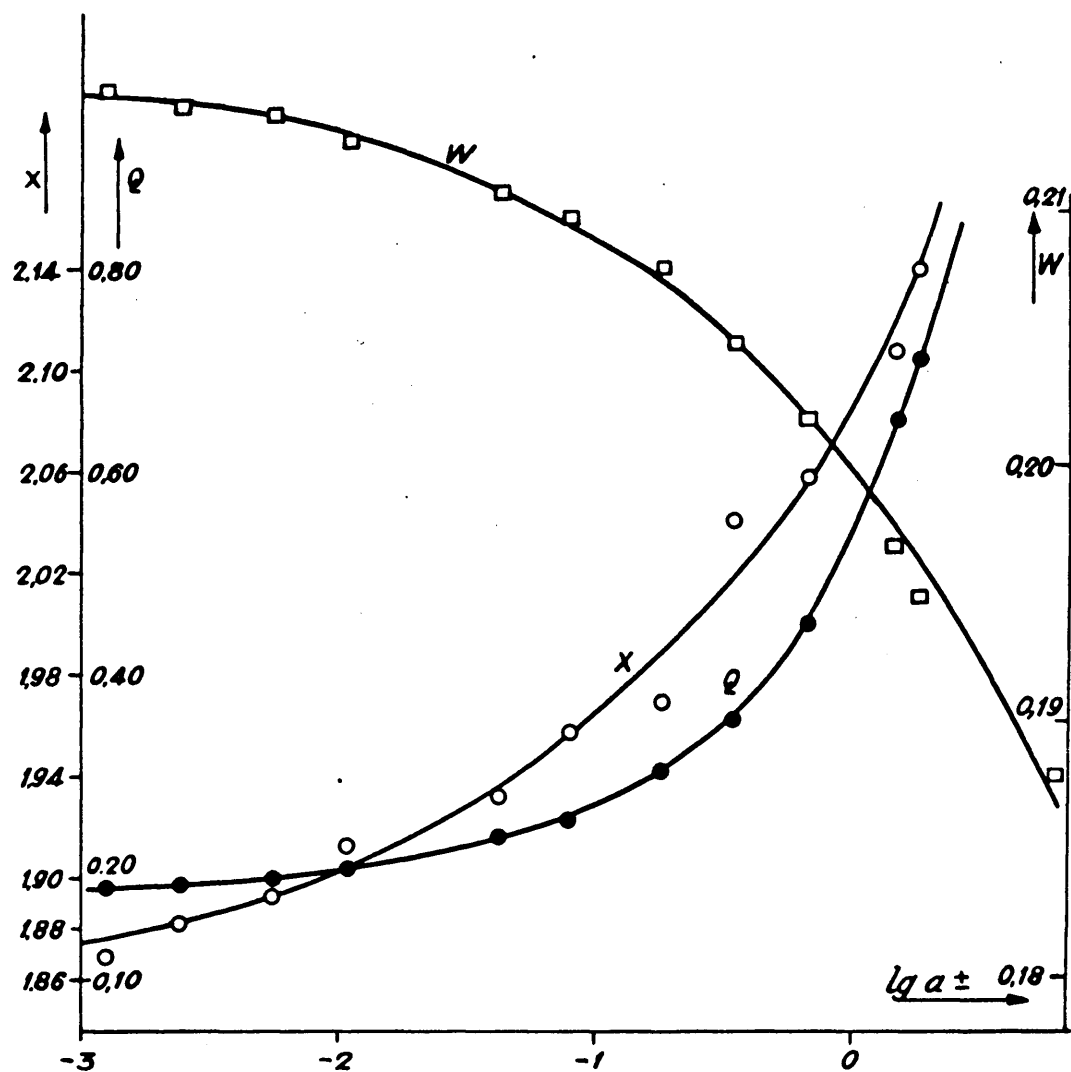


Fig.22 -Características interfaciales X , W y Q de la membrana aniónica B-2 en función de la concentración externa.

nica como para la catiónica (células 4-6).

La discrepancia que se observa entre los valores calculados y los experimentales a concentraciones elevadas, radica en que a dichas concentraciones, la membrana pierde ya bastante su carácter selectivo. Los resultados obtenidos sin embargo, son francamente buenos pudiéndose comparar sin género de dudas a los obtenidos por otros autores utilizando distintos sistemas membrana-disolución compuestos por membranas de tipo homogéneo. En la última columna de la tabla XXVII se encuentran las diferencias entre los potenciales teóricos y experimentales obtenidos para membranas de APM en contacto con disoluciones de NaCl siguiendo el mismo procedimiento utilizado por nosotros (71). Estos resultados se han obtenido teniendo en cuenta parámetros fundamentales que normalmente se desprecian por lo que constituyen un excelente punto de comparación para valorar los resultados obtenidos con las membranas heterogéneas a base de celulosa modificada, objeto de nuestro estudio.

Para que la teoría TMS justificase más exactamente los potenciales de membrana experimentales, sería necesario que el comportamiento de los iones positivos y negativos, fuera ideal, en el sentido termodinámico, dentro de la fase de membrana circunstancia poco probable en la realidad especialmente en el caso de los co-iones cuyo comportamiento se ale-

Fems de una célula tipo [41], obtenidas a partir de la teoría TMS.
Membrana catiónica A-4

Celula	m_{\pm} (molalidad)	a_{\pm} (actividad)	Q	Pot.de elec- trodo + Pot. Donnan (mV.)	Pot. de difusión (mV)	E_{TMS} (mV)	$E_{exp.}$ (mV)	$E_{TMS} - E_{exp.}$ (mV)	$E_{TMS} - E_{exp.}^a)$ (mV)
1	0,001162 0,002334	0,001119 0,002215	0,311 0,323	34,99	-0,03	34,96	34,85	+0,11	+0,58
2	0,005320 0,01062	0,004925 0,009560	0,326 0,336	33,80	-0,08	33,72	33,78	-0,06	+0,43
3	0,05053 0,1014	0,04114 0,07869	0,369 0,420	32,54	-0,09	32,45	32,32	+0,13	+2,31
4	0,2546 0,5166	0,1836 0,3513	0,465 0,576	32,64	-0,09	32,55	29,93	+2,62	+9,91
5	0,9871 2,096	0,6485 1,408	0,703 1,023	36,16	-1,57	34,59	26,93	+7,66	+6,84
6	2,639 6,233	1,834 6,165	1,185 2,690	43,95	-5,74	38,21	31,09	+7,12	+6,93

a) Tomados de (71); sistema: membrana APM-ClNa.

T A B L A XXVIII

Fems de una célula tipo [41], obtenidas a partir de la teoría TMS.
Membrana aniónica B-2

Celula	m_+ (molalidad)	a_+ (actividad)	Q	Pot. deelec- trodo + Pot. Donnan (mV)	Pot. de difusión (mV)	E_{TMS} (mV)	$E_{exp.}$ (mV)	$E_{TMS}-E_{exp.}$ (mV)
1	0,001294 0,002597	0,001244 0,002460	0,189 0,192	-34,84	+0,04	-34,80	-34,42	+0,38
2	0,006090 0,01216	0,005616 0,01091	0,200 0,210	-33,85	+0,05	-33,80	-33,69	+0,11
3	0,05203 0,1045	0,04258 0,08099	0,240 0,258	-32,67	+0,08	-32,59	-31,75	+0,84
4	0,2497 0,5065	0,1805 0,3434	0,304 0,356	-31,65	+0,50	-31,15	-28,98	+2,17
5	1,025 2,180	0,6747 1,473	0,447 0,648	-34,03	+1,81	-33,22	-26,37	+6,85
6	2,641 6,237	1,836 6,169	0,708 1,333	-40,75	+5,43	-35,32	-27,95	+7,37

ja marcadamente de la idealidad (99). Puesto que la cantidad de co-iones en la fase membrana aumenta a medida que la concentración de la disolución externa es mayor, esta magnitud debe de ser la responsable de las diferencias entre los valores experimentales y los calculados. El error principal de la teoría TMS, sin embargo radica en despreciar el transporte de agua a través de la membrana (35, 74, 99, 100), influyendo este factor más en las desviaciones de los valores ideales que la transferencia de coiones (100). En un capítulo posterior de ésta memoria se estudiará la contribución del flujo electro-osmótico al potencial de membrana de las membranas de celulosa modificadas.

VII. APLICACION DE LAS ECUACIONES OBTENIDAS MEDIANTE LA
TERMODINAMICA DE PROCESOS IRREVERSIBLES A MEMBRANAS
CELULOSICAS.

Tal como se ha visto al tratar de los fundamentos teóricos de la teoría TMS y posteriormente al aplicar esta al cálculo de los potenciales de membrana de membranas celulósicas, dicha teoría requiere el conocimiento de los perfiles de las movilidades iónicas y coeficientes de actividad en la fase de membrana de cada especie. El disponer de unos datos adecuados de éstas magnitudes no siempre es posible, tal como se ha visto en el caso de las membranas a base de acetato de celulosa injertada, y en todo caso su obtención experimental lleva consigo un trabajo sumamente tedioso a la vez que es necesario hacer una serie de suposiciones cuya rigurosidad no está totalmente comprobada. Por estas razones, es muy interesante expresar el potencial de membrana en función de unas magnitudes más fácilmente medibles o al menos más rigurosas. En una sección anterior se ha deducido una expresión para el potencial de membrana, basada en los prin-

cipios de la termodinámica de procesos irreversibles al objeto de aplicarla al estudio de membranas de celulosa modificada. Dicha expresión es una ecuación general que no presupone condición alguna acerca de la estructura propia de la membrana.

Basándose en consideraciones de la termodinámica clásica, Scatchard (101) dedujo para el potencial de membrana la expresión

$$E = - \frac{RT}{F} \int_{a_i}^{a_i''} \sum_i \bar{t}_i d \ln a_i \quad [100]$$

en donde \bar{t}_i representa el número de transporte de cada componente en la fase de membrana y los límites de integración representan las actividades iónicas externas que se suponen en contacto con cada cara de la membrana. Aplicando ésta ecuación a los cuatro componentes de la fase membrana: contra-ion, co-ion, agua y cargas fijas, para el caso de un electrólito 1:1, se obtiene la expresión

$$E = - \frac{2RT}{F} \int_I^{II} (\bar{t}_+ - 10^{-3} m_+ M \bar{t}_w) d \ln a_+ \quad [101]$$

que es análoga a la [97] deducida por Hills y col, (69) mediante termodinámica de procesos irreversibles, la cual a su vez es un caso especial de la ecuación general deducida pre-

viamente (102).

Para la resolución de la ecuación [101], se ha utilizado la relación de Gibbs-Duhem

$$d\ln a_w = - 10^{-3} Mm_{\pm} d\ln a_{\pm}^2 \quad [103]$$

que expresa la actividad del disolvente a ambos lados de la membrana en función de la actividad del electrólito que es una magnitud de la que se puede disponer con facilidad. Así pues la ecuación [101] expresa el potencial de membrana en función del número de transporte de contra-iones \bar{t}_+ y del flujo electro-osmótico \bar{t}_w a distintas concentraciones de electrólito externo (M es la masa molecular del disolvente, en nuestro caso agua). Estas magnitudes se pueden obtener experimentalmente en experiencias aisladas por lo que el empleo de la ecuación [101] para el cálculo de los potenciales de membrana es mucho más fácil que el aplicar la teoría TMS la cual lleva consigo una serie de restricciones que ya se han discutido ampliamente con anterioridad.

Para aplicar con rigurosidad la ecuación [101] al cálculo de los potenciales de membrana, es necesario que los valores de \bar{t}_+ y \bar{t}_w sean representativos a lo largo de todo el intervalo de concentraciones de electrólito externo en que se va a aplicar la ecuación por lo que es preciso determinar experimentalmente los valores de dichas magnitudes en expe-

riencias separadas teniendo en cuenta los factores físicos que influyen sobre ellas. Por este motivo, y antes de aplicar la ecuación del potencial de membrana deducida sobre la base de la termodinámica de procesos irreversibles, a las membranas de celulosa modificada, vamos a exponer a continuación los resultados experimentales obtenidos en la determinación de los parámetros \bar{t}_+ y \bar{t}_w así como los procedimientos utilizados teniendo en cuenta las magnitudes que influyen sobre los mismos. El conocimiento riguroso de estos parámetros a la vez que nos permitirá una aplicación exacta de las ecuaciones deducidas, nos dará cuenta de las propiedades electroquímicas de las membranas objeto de nuestro estudio.

1.- Electro-ósmosis.

Al aplicar un campo eléctrico a una célula tipo

ánodo | disolución (c) | membrana | disolución (c) | cátodo

como bien es sabido, tiene lugar el paso de ciertos iones a través de la membrana en el sentido que determinan los signos de las cargas de los iones, membrana y electrodo. Sin embargo, la transferencia de iones a través de la membrana, no se realiza de forma aislada sino que va acompañada de transporte de líquido existente en los poros de la membrana. Este transporte de disolvente que acompaña al transporte de iones a través de la membrana se denomina electro-ósmosis.

Normalmente el transporte de disolvente se verifica en la misma dirección en que se mueve el contra-ion. El hecho de que el contra-ion y disolvente se muevan en la misma dirección, hace que el primero encuentre menor resistencia a su movimiento y que su velocidad sea mayor que la de los co-iones.

Esencialmente cualquier tipo de membrana da lugar a flujo electro-ósmótico, bien debido a la absorción en las paredes de los poros de una o varias especies iónicas presentes en la disolución, o por la presencia de grupos iónicos en la estructura de la membrana misma.

La absorción preferencial de una especie iónica condiciona el tipo de distribución iónica asociada con la doble capa eléctrica. El plano que constituye la doble capa, se considera como una separación entre las cargas fijas y la parte difusa de la doble capa de opuesta densidad de carga total. El potencial eléctrico en este plano se identifica con el potencial zeta (ζ) y la velocidad electro-osmótica de la disolución se puede expresar por

$$V_E = \xi z E / 4 \eta \quad [104]$$

en donde ξ y η son respectivamente la constante dieléctrica y viscosidad de la disolución. El volumen de disolución transportado por segundo y centímetro cuadrado viene dado por

$$V = \xi z i / 4 \eta \bar{k} \quad [105]$$

en donde \bar{k} es la conductividad de la membrana.

Estas ecuaciones son ideales y solamente aplicables a membranas no cargadas con un diámetro de poro relativamente grande, en contacto con disoluciones diluídas y, en estas condiciones, el volumen de disolvente transportado por Faraday de corriente es muy elevado. Sin embargo, en el problema así considerado, se desprecian tres factores fundamentales: a) el volumen de los iones transportados, b) volumen de agua transportada como agua de hidratación sino se incluye en a), y c) la migración de los iones en la parte densa de la doble capa, es decir, la corriente superficial. Cuando la concentración de cargas fijas o absorbidas aumentan y/o el tamaño de poro disminuye, el volumen de disolvente transportado por Faraday disminuye y los tres factores se encuentran totalmente determinados por V_E ó V .

En el caso de membranas cambiadoras de iones en presencia de disoluciones diluídas, solamente los contraiones fluyen en una dirección determinada dando lugar al flujo de disolvente en esa misma dirección. Este flujo de disolvente permite moverse a los contra-iones a mayor velocidad de la que se moverían en ausencia de dicho flujo. Por consiguiente, para un voltaje determinado aplicado, el flujo de corriente i a que da lugar, será mayor que el i' a que daría lugar en ausencia del flujo de disolvente. Schmid (102) ha obtenido una relación entre la corriente de convección Δi ($\Delta i = i - i'$) y

la corriente total en función de la concentración de cargas fijas y el radio de poro de la membrana, que se puede expresar de la siguiente forma

$$\frac{i-i'}{i} = \frac{\Delta i}{i} = \frac{F^2 \bar{X} r^2}{8 \eta \bar{k}_i} \quad [106]$$

pudiéndose transformar en

$$\bar{\lambda} - \bar{\lambda}' = \frac{10^3 F^2 \bar{X} r^2}{8 \eta} \quad [107]$$

en la que $\bar{\lambda}$ es la conductividad equivalente medida en presencia de un campo eléctrico y $\bar{\lambda}'$ la conductividad equivalente obtenida del coeficiente de difusión usando la relación de Nernst-Einstein

$$\bar{D} = (RT/zF^2) \bar{\lambda}' = 2,66 \cdot 10^{-7} (\bar{\lambda}'/z)$$

a 25°C.

El mayor problema para la comprobación de esta teoría reside en la dificultad de la obtención de los parámetros en ella contenidos, que no se pueden calcular sin admitir ciertas suposiciones previas.

Basándose en las ecuaciones deducidas por Bjerrum y Manegold (103) Schmid ha desarrollado una teoría de la electro-ósmosis tomando como modelo una membrana porosa. Según este autor, la permeabilidad electro-osmótica D_i por amperio,

viene dada por

$$D_i = F\bar{X} D_h / \bar{k}_i \bar{C}_L \quad [108]$$

en donde \bar{X} se expresa en moles por ml., \bar{C}_L es la conductividad de la membrana y D_h es la permeabilidad hidráulica definida como el volumen de disolución transferida en una unidad de tiempo por la unidad de área bajo diferencia de presión unidad. Bjerrum y Manhegold expresan D_h en términos del contenido en agua de la membrana, de acuerdo con la expresión

$$D_h = W r^2 / (24 \eta d) \quad [109]$$

Las dos teorías anteriormente expuestas se basan en un modelo de membrana tipo poroso o configuración llamada de esponja. Sin tener en cuenta el modelo de membrana, Spiegler (104) ha tratado los fenómenos electrocinéticos basándose en los métodos de la termodinámica de los procesos irreversibles habiendo deducido la siguiente expresión que relaciona los flujos de agua J_w y del contra-ion J_+

$$J_w / J_+ = C_w / C_+ \cdot C_w X_{wm} / X_{+w} \quad [110]$$

donde C_w y C_+ son las concentraciones de agua y contra-iones en la fase de membrana y X_{wm} y X_{+w} los coeficientes de fricción entre agua-matriz y contra-ion-agua.

En el caso ideal en que X_{wm} y X_{+w} sean iguales a cero, la ecuación 110 se reduce a

$$J_w/J_+ = C_w/C_+ \quad [111]$$

lo cual quiere decir que el contra-ion y el agua se mueven a la misma velocidad siendo esto posible en el caso de que el espesor de la doble capa sea mucho menor que el radio de poro; sin embargo esto no es lo corriente en las membranas manejadas usualmente, verificándose en cambio que $J_w/J_+ < C_w/C_+$.

a) Métodos de medida.

Los métodos utilizados para la determinación de los números de transporte de agua se basan en la estimación de la variación de la cantidad de agua en uno de los compartimentos catódico o anódico al paso de una cantidad determinada de electricidad. Los métodos utilizados para determinar los cambios de la cantidad de agua son fundamentalmente de dos tipos, los basados en cambios de peso o en cambio de volumen.

Los métodos que estiman la variación de peso son especialmente prácticos para el caso de membranas flexibles que pueden experimentar movimientos de avance o retroceso durante la electrólisis. Además tienen la ventaja de que los cambios de volumen que se puedan producir debido al transporte salino, reacciones en los electrodos o cambios pequeños de temperatura,

no se necesita tomarlos demasiado en consideración. Sin embargo tienen los inconvenientes de que su uso está limitado para disoluciones diluídas y es necesario realizar todas las operaciones de medida, y en particular la transferencia de las disoluciones de unos recipientes a otros, con una meticulosidad y esmero extremas. Por el contrario los métodos que estiman el transporte de agua mediante cambios de volumen son más fáciles de llevar a cabo siempre y cuando se disponga de un buen termostato para el control de la temperatura. La ventaja principal de este procedimiento consiste en que se pueden realizar numerosas experiencias una a continuación de otra, sin necesidad de desmontar el aparato y sin más que invertir el sentido de la corriente de una experiencia a la siguiente.

En nuestras experiencias, hemos medido el transporte electro-osmótico de agua mediante el cambio de volumen del nivel de agua utilizando el aparato que se esquematiza en la fig. 23. Este consta de dos semicélulas construídas en vidrio entre las cuales se fija y ajusta la membrana mediante el mecanismo que hemos esquematizado en la fig. 15. Se utilizaron células de distinta capacidad con objeto de que la variación de la concentración experimentada por el paso de la corriente eléctrica, fuera despreciable frente al volumen total de cada semicélula. Los volúmenes de las semicélulas utilizadas fueron de 600 y 1.100 ml. habiéndose utilizado las de mayor ca-

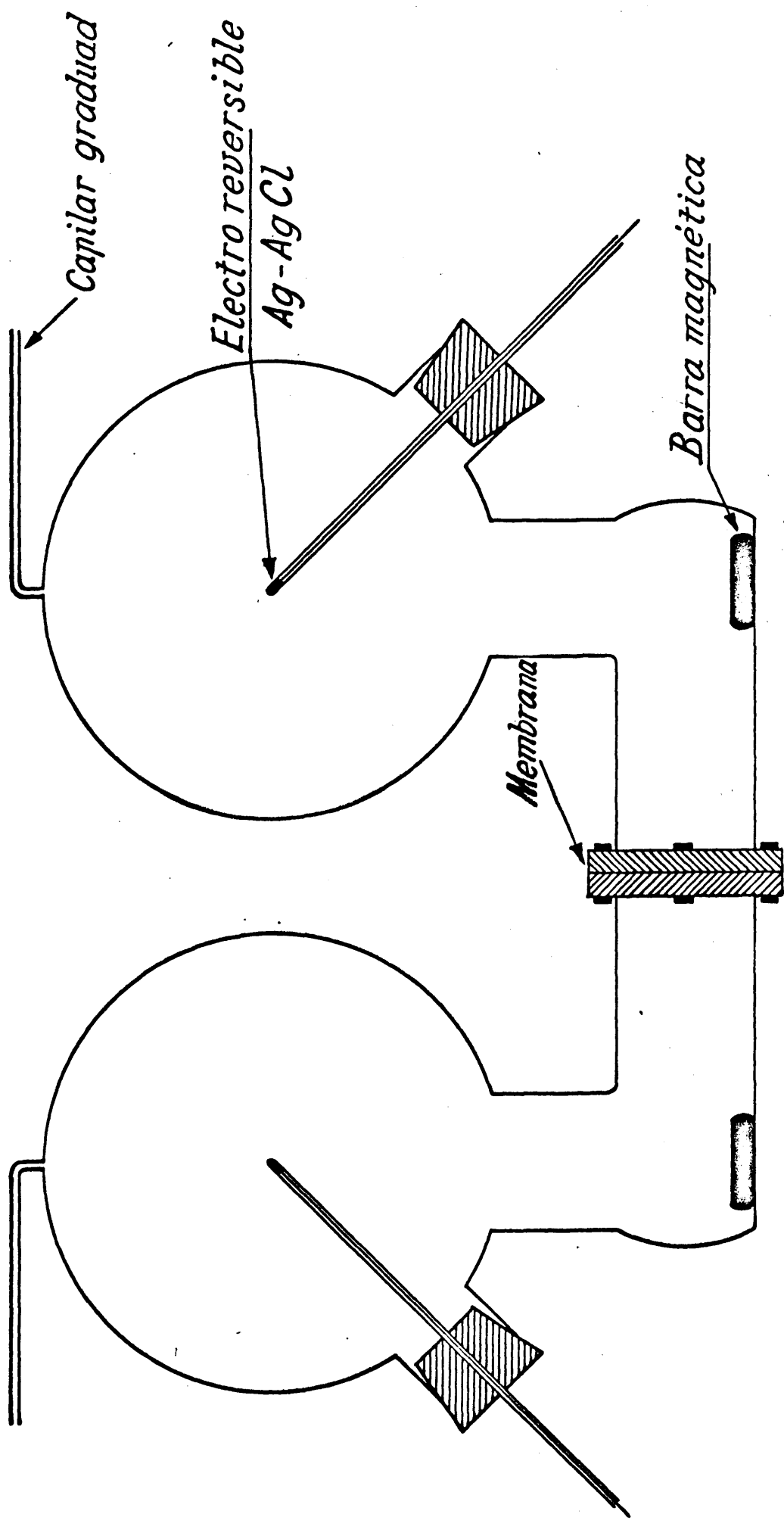


Fig.23 - Célula para la medida de Flujo Electro-osmótico

pacidad para la medida de las disoluciones de concentración 0,1m y las de menor capacidad para las de mayor concentración.

Se disponía de un juego de discos perforados de polimetacrilato de metilo de los que sostienen y fijan la membrana, con distinto diámetro de orificio, al objeto de conseguir distintas superficies de membrana en contacto con la disolución las áreas de membrana en contacto con la disolución utilizadas estaban comprendidas entre 0,2 y 3,2 cm².

Cada semicélula estaba provista de un tubo capilar calibrado de 1 mm. de diámetro y 14 cm. de largo, el cual llevaba una escala superpuesta en la parte posterior. Al efectuar el llenado de la célula, los capilares quedaban parcialmente llenos de disolución aun nivel conveniente para poder seguir el desplazamiento del menisco, causado por el paso de la corriente.

Normalmente las células de este tipo tienen los capilares en posición vertical en la parte superior de cada semicélula y el desplazamiento de la disolución se computa mediante la diferencia de alturas que se origina al cambiar el volumen de las dos semicélulas por el paso de corriente. Esta diferencia de alturas, que es cada vez mayor a medida que transcurre la experiencia, origina un movimiento de la membrana que es preciso controlar lo que se hace corrientemente por adición de éter de petróleo u otro líquido ligero similar, en la semicélula en la que el volumen decrece, o también mediante la apli-

cación de una presión adecuada. En nuestras experiencias, este inconveniente lo hemos soslayado colocando los capilares en posición horizontal y a la misma altura con lo que se evita el desplazamiento de la membrana debido al hecho antes citado de diferencia de presión a ambos lados de la misma.

Cada semicélula estaba provista de sendos electrodos de Ag-AgCl cuyos soportes sirven a la vez de cierre a la boca por la cual se llenan con la disolución a medir. Antes de introducir la disolución ésta se desgasificaba al objeto de que el aire disuelto en la misma fuera el mínimo posible evitando así la formación de burbujas que por su dilatación o desprendimiento hacia la parte superior de la semicélula, en la que se encuentra el capilar, alterarían el equilibrio del sistema y originarían desplazamientos en el menisco modificando el valor real de las medidas.

Tanto el ensamblaje de las dos semicélulas como los cierres de las bocas de cada semicélula tenían que ser perfectas ya que cualquier fuga, por mínima que fuera, impedía el establecimiento de condiciones perfectamente estáticas, imprescindibles para seguir con rigurosidad el cambio de volumen dentro de la célula por el paso de corriente. Una vez llena y perfectamente cerrada, la célula se sumergía en un baño termostático a $25 \pm 0,02$ °C. fijándose perfectamente en éste mediante un dispositivo especial diseñado a tal fin, Cada semicélula llevaba en su interior una barra

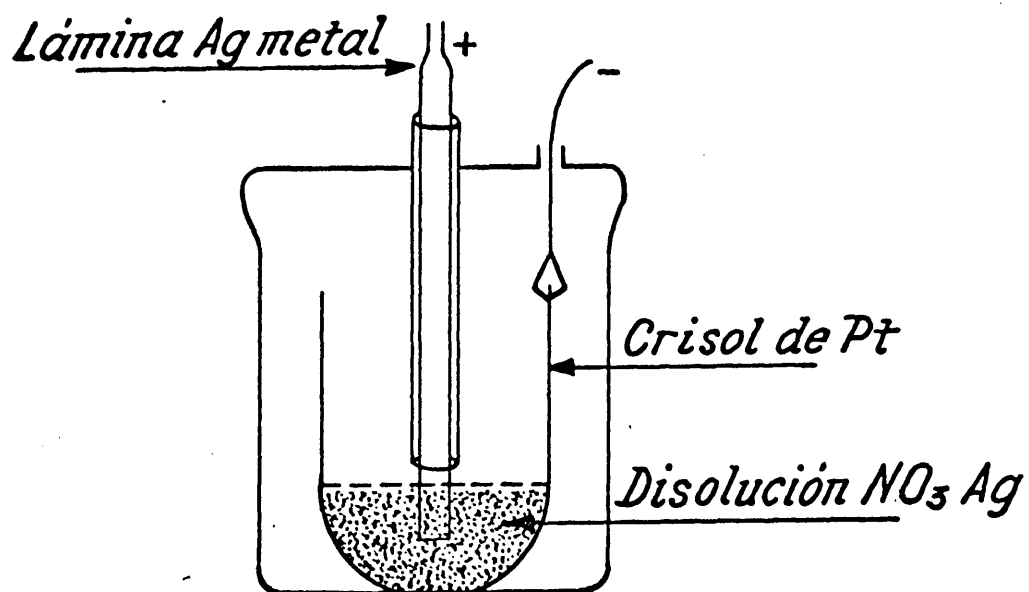
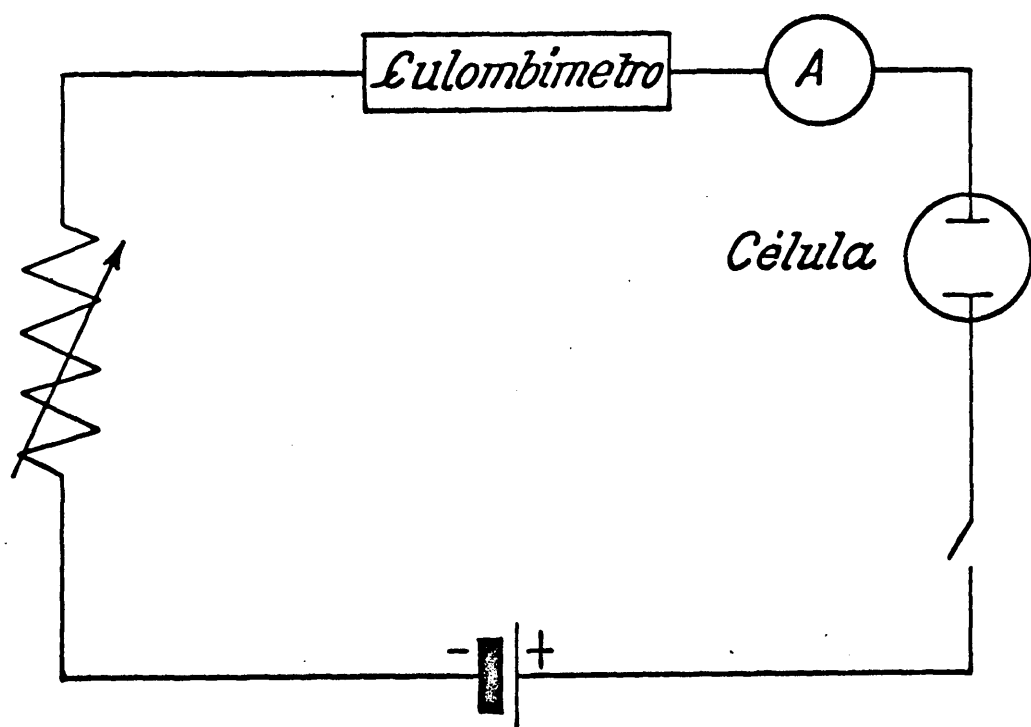


Figura 24

magnética recubierta de teflón que permitía la agitación vigorosa de la disolución mediante potentes agitadores magnéticos colocados fuera y debajo del baño termostático.

Una vez que se alcanzaba la temperatura de equilibrio, encuyo momento los meniscos de los capilares permanecen estáticos, se anotaron las posiciones de los meniscos en los capilares y se cerró el circuito al objeto de pasar corriente a través de la célula. Este circuito se representa en la fig. 24 y en él, además de la célula objeto de nuestro estudio y la batería de alimentación, se encuentra un mili-amperímetro, una resistencia variable y un culombímetro de plata (fig. 24) para la medida exacta de la cantidad de electricidad que se hace pasar.

Como consecuencia del paso de la corriente eléctrica a través de la membrana, tiene lugar el flujo de disolvente a través de ella lo que se manifiesta mediante el desplazamiento de los meniscos en los capilares, que se controló en función del tiempo. El desplazamiento de estos es directamente proporcional a la cantidad de electricidad y se observó, especialmente para los valores de densidad de corriente bajos, que se requería un cierto tiempo antes de que se estableciera un flujo electro-osmótico estacionario. La cantidad de electricidad pasada no fué la misma para cada experiencia pero por término medio se han hecho pasar 10 culombios que originaban desplazamien

tos de los meniscos claramente perceptibles. Una vez concluida una experiencia se puede comenzar la siguientes sin más que invertir el sentido del paso de la corriente con lo que no es necesario modificar la posición de los meniscos y además, de esta forma, se evita que los electrodos se "agoten" con rapidez.

Los cambios de volumen observados representan el flujo de la disolución por lo que tienen que ser corregidos debido al transporte de sal y a la reacción de los electrodos para obtener valores del transporte de agua únicamente. Puesto que los electrodos utilizados eran del tipo Ag-AgCl, el paso de un faraday de corriente produce en el compartimento catódico un mol de Ag y \bar{t}_+ moles de NaCl. Si V' es el volumen verdadero de disolvente transportado del ánodo al cátodo, el cual es igual a la disminución de volumen en el ánodo, y V es el volumen observado por el paso de un faraday, mediante un elemental balance de materia se obtiene

$$V = V' + \bar{V}_{ClAg} - \bar{V}_{Ag} - \bar{t}_+ \bar{V}_{ClNa} \quad [112]$$

en donde los términos barrados \bar{V} , representan volúmenes parciales molales. Teniendo en cuenta que $\bar{V}_{ClAg} = 25,77$, $\bar{V}_{Ag} = 10,28$ y $\bar{V}_{ClNa} = 10,9$ y que el número de transporte de estas membranas se aproxima a la unidad, el número de transporte de agua vendrá dado por

$$\bar{t}_w = \frac{V}{\bar{V}_{H_2O}} \quad [113]$$

Un inconveniente grave de éste método, como ya se ha indicado, es el movimiento de la membrana cuando se hace pasar corriente a su través. Algunos autores (105, 106) han hecho notar los cambios de volumen anormales que se producen al aplicar un potencial eléctrico, indicando Mackay y Meares (105) que estas anomalías pueden durar más de una hora hasta que se alcanza un régimen estacionario de flujo. Un pequeño movimiento en la posición de la membrana origina un desplazamiento considerable del menisco de la disolución en el capilar (107) pudiendo representar una cantidad considerable en comparación con el cambio de volumen total. Por este motivo, en todas nuestras medidas se siguió desde el principio el desplazamiento del menisco en el capilar, con respecto al tiempo representando a continuación estas dos variables gráficamente y tomando como valores verdaderos aquellos en que el flujo se mantenía constante con respecto al tiempo tal como se indica en el ejemplo siguiente que corresponde a una medida del flujo electro-osmótico para la membrana AA-4 de acetato de celulosa injertada con poli(acrilato de metilo-co-ácido acrílico) (fig.25).

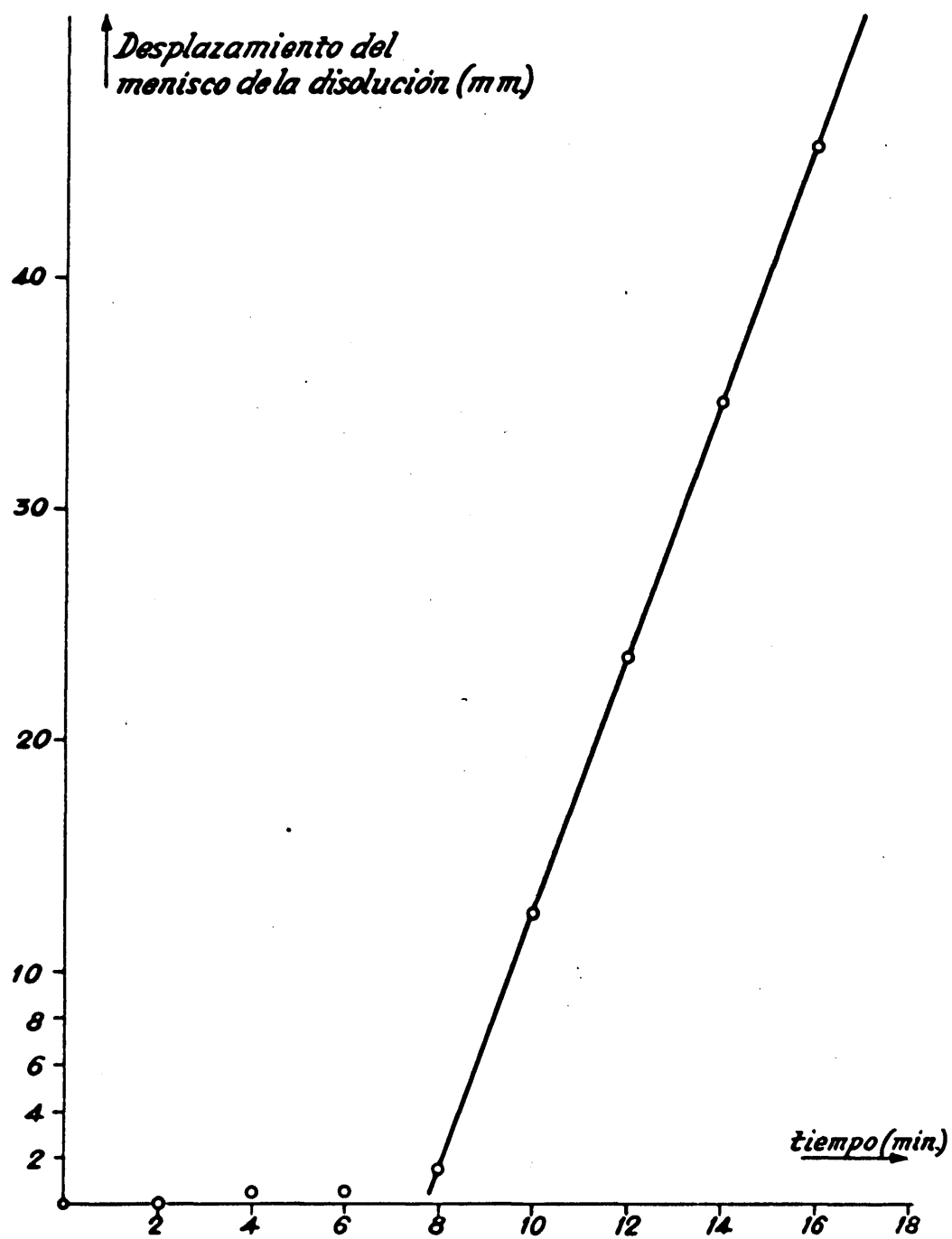


Fig.25 - Flujo estacionario y tiempo de retardo del flujo electro-osmótico.

T A B L A XXIX

Ejemplo de medida de flujo electro-osmótico. Membrana AA-4 de acetato de celulosa injertado con poli-(acrilato de metilo-co-ácido acrílico). Normalidad de la disolución: 0,01, densidad de corriente: 1,2 mA/cm².

Desplazamiento de los meniscos de la disolución en los capilares (mm.)		Tiempo minutos
Cátodo	Anodo	
23,5	51,5	0
23,5	51,5	2
24,0	51,5	4
24,0	51,0	6
25,0	50,0	8
36,0	39,5	10
47,0	28,5	12
58,0	17,5	14
69,0	6,5	16

El tiempo necesario para el establecimiento del flujo estacionario, se observó, depende del tipo de membrana, concentración de la disolución y densidad de corriente.

La necesidad de realizar de esta forma las medidas es

obvia aún en aquellos casos en que el tiempo de retardo es muy pequeño, ya que al tomar el desplazamiento total desde el tiempo cero al final de la experiencia los valores de dicho desplazamiento no corresponden al transporte real de flujo de la membrana. Por otro lado, se consiguen detectar los cambios de volumen imprevistos que pueden surgir por una serie de circunstancias no controlables en el transcurso de la experiencia tales como el desprendimiento de gas en los electrodos debido a efectos de polarización en los mismos o a movimiento de la membrana por flexiones o abombamiento.

b) Números de transporte de agua.

En las tablas XXX, XXXI y XXXII aparecen los valores experimentales obtenidos para el transporte de agua, \bar{t}_w , de las membranas A-4, B-2 y AA-4 respectivamente objeto de nuestro estudio. Los números de transporte de agua dependen de una serie de factores e interacciones entre el agua y los iones, de naturaleza no totalmente conocida (108, 109) sin embargo, es un hecho totalmente comprobado (71, 83 105-108, 110) que el flujo electro-osmótico disminuye a medida que aumenta la concentración de electrólito externo, circunstancia que se observa en los resultados obtenidos con nuestras membranas de celulosa modificada tan-

T A B L A X X X

Transporte de agua, \bar{t}_w , de la membrana catiónica A-4 en función de la concentración externa de NaCl y del contenido en agua de la membrana.

Molalidad externa	Contenido en agua (gr.H ₂ O/gr. membrana húmeda)	\bar{t}_w experimental	\bar{t}_w^*	\bar{u}_w/\bar{u}_+
0,001162	0,128	8,0	8,0	0,20
0,002334	0,128	8,0	7,9	0,21
0,005320	0,128	8,0	8,0	0,22
0,01062	0,127	8,0	8,1	0,23
0,05053	0,126	8,0	8,1	0,24
0,1014	0,125	8,0	8,0	0,25
0,2546	0,124	7,8	8,0	0,26
0,5166	0,122	7,5	7,4	0,27
0,9871	0,120	6,9	6,8	0,28
2,096	0,117	5,6	5,7	0,28
2,639	0,116	4,8	5,2	0,29
6,233	0,112	2,2	3,3	0,30

(*) Calculado mediante [114] .

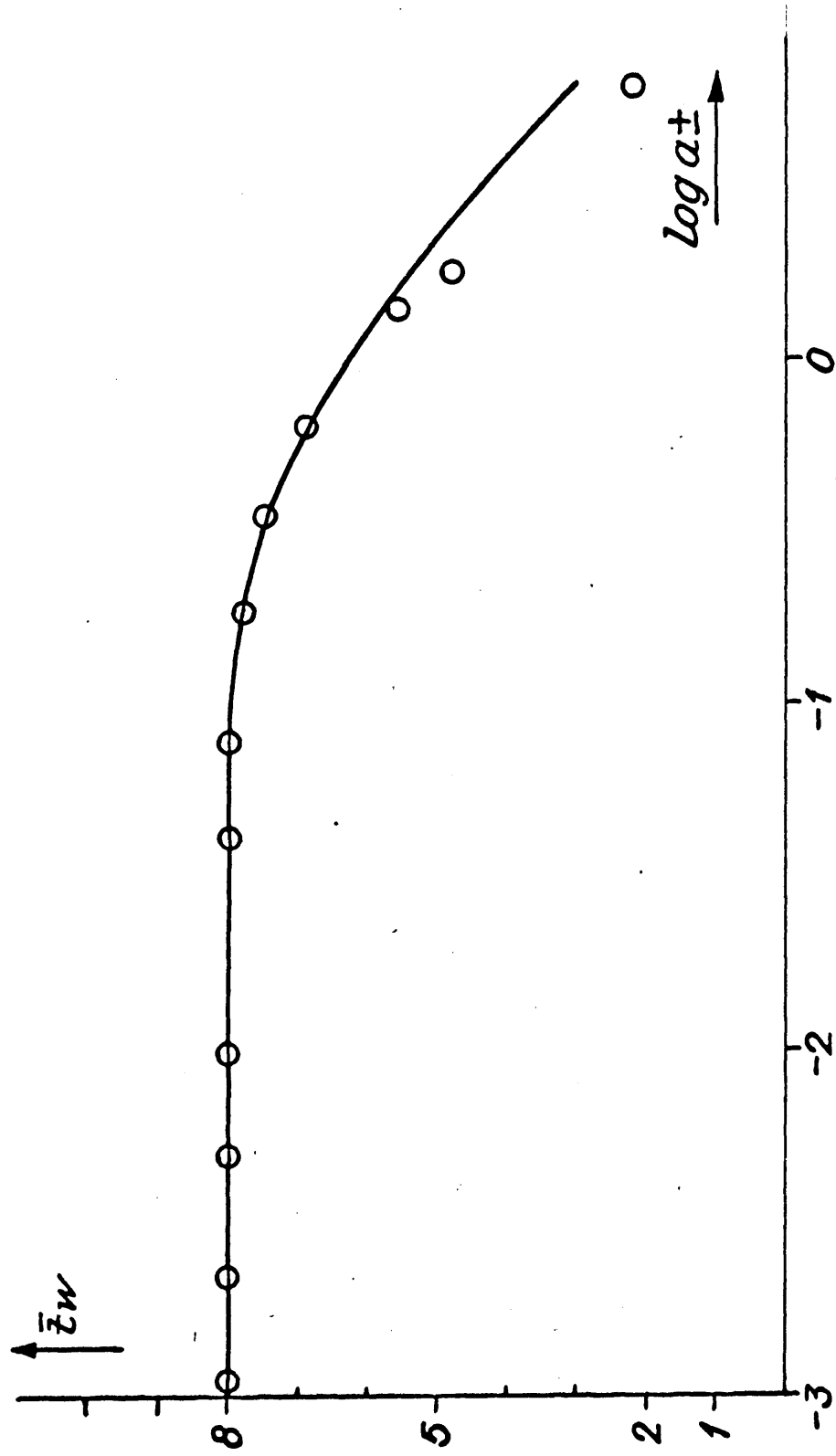


Fig. 26 $-\bar{z}_w$ teórico y experimental en función de la concentración externa. Membrana A-4.

T A B L A XXXI

Transporte de agua, \bar{t}_w , de la membrana aniónica B-2 en función de la concentración externa de NaCl y del contenido en agua de la membrana.

Molalidad externa	Contenido en agua (grs. H ₂ O/grs. membrana húmeda)	\bar{t}_w
0,001294	0,215	8,0
0,002597	0,215	8,0
0,006090	0,214	8,0
0,01216	0,213	8,0
0,05203	0,211	8,0
0,1045	0,210	7,9
0,2497	0,208	7,8
0,5065	0,205	7,5
1,025	0,202	6,7
2,180	0,197	4,9
2,641	0,195	4,6
6,237	0,188	2,3

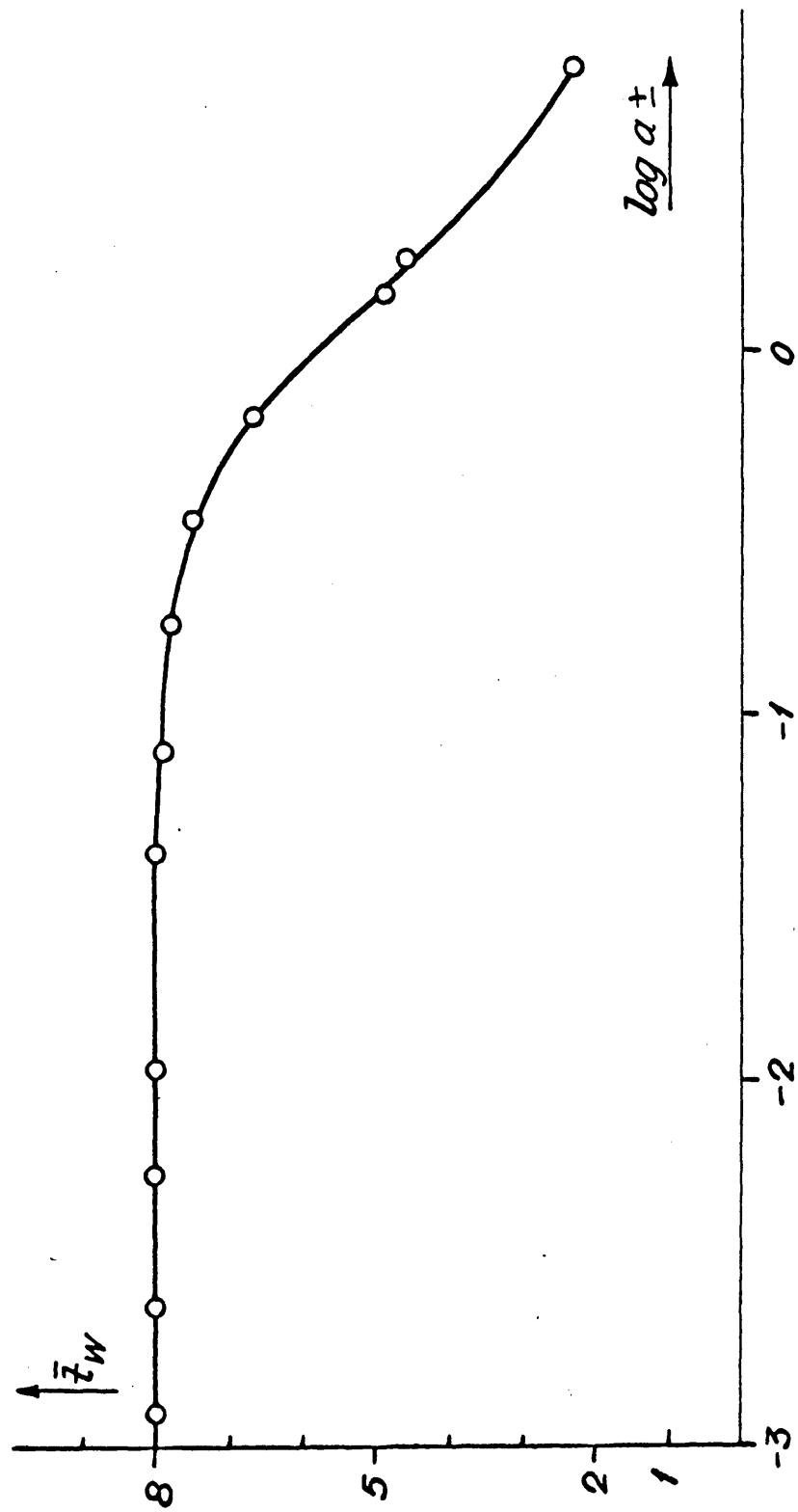


Fig.27 - Dependencia del transporte de agua con la concentración externa. Membrana B-2

T A B L A XXXII

Transporte de agua, \bar{t}_w , de la membrana catiónica débil AA-4 en función de la concentración externa de NaCl.

Molalidad externa	\bar{t}_w
0,001534	249
0,005321	144
0,01062	121
0,05060	60,0
0,1014	41,3
0,2550	31,0
0,5166	14,1
1,068	8,8
2,096	5,4

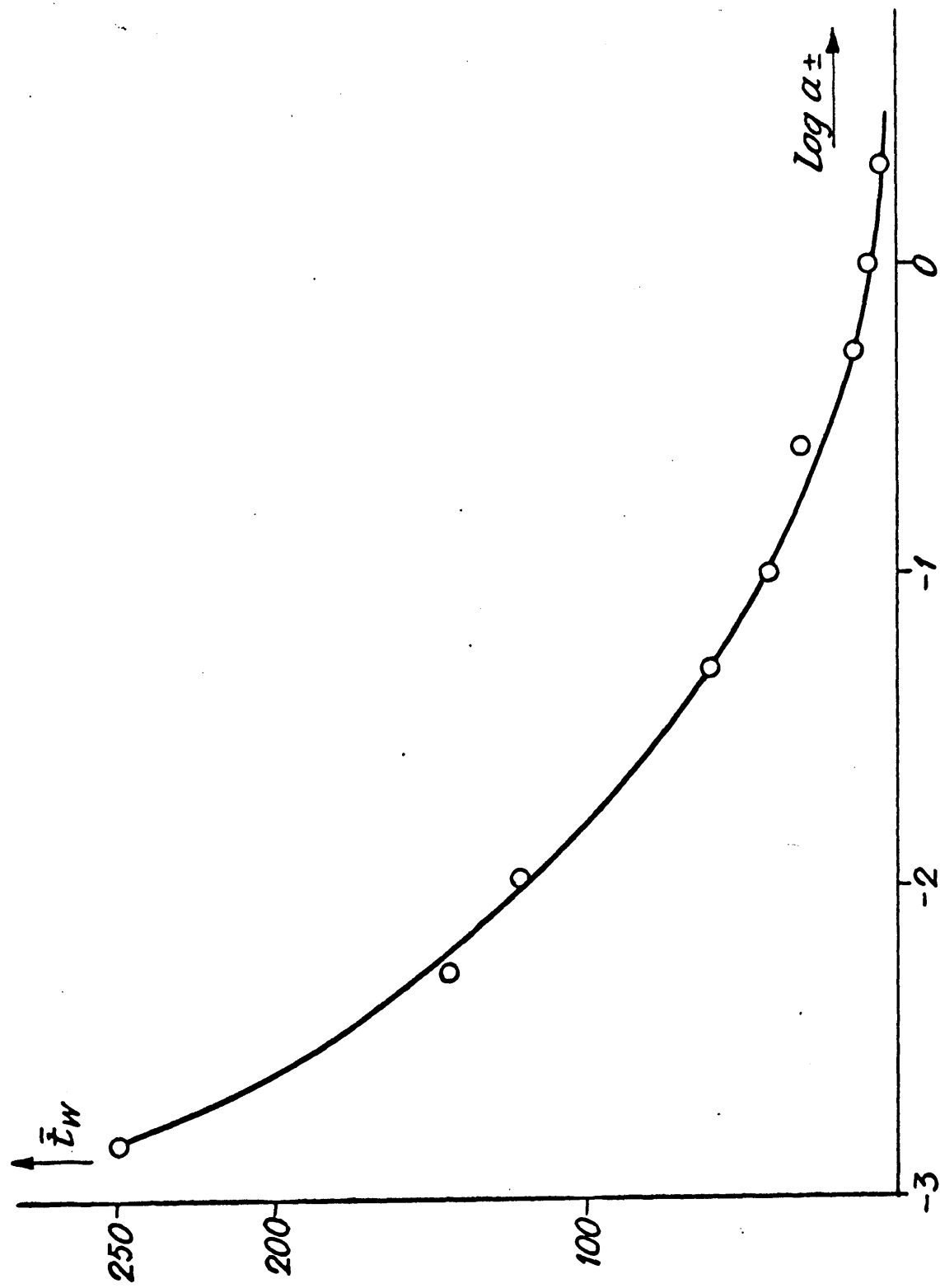


Fig.28 - Transporte de agua en función de la concentración externa. Membrana AA-4.

to fuertes como débiles (figs. 26, 27 y 28). La razón de esta disminución del flujo electro-osmótico con el aumento de concentración externa es consecuencia del descenso de selectividad de la membrana por el aumento de la concentración de co-iones en la fase de membrana aunque la distribución no uniforme de la densidad de carga especial juega también un papel importante (105).

El contenido en agua de la membrana ejerce una influencia importante en el flujo electro-osmótico ya que al aumentar la concentración de electrólito externo, el tamaño del poro de la membrana se hace más pequeño debido a la contracción de volumen de la misma por ser menor el contenido en agua. La cantidad de agua absorbida influye fundamentalmente en la naturaleza física de la membrana y debe ser la responsable de que se obtengan valores \bar{t}_w tan elevados para la membrana catiónica débil AA-4 en comparación con la catiónica fuerte A-4 y aniónica fuerte B-2 ya que, tal como se ha indicado en otro lugar, la naturaleza física de éste tipo de membranas influye marcadamente en las propiedades electroquímicas de las mismas (43) y la selectividad no es dependiente únicamente de las cargas fijas ancladas en la matriz celulósica.

En el caso de las membranas fuertes, el término X_{wm} de la ecuación [110] es muy pequeño debido a que, de acuerdo con el esquema de Spiegler, gran parte de las moléculas de agua permanecen alejadas de las paredes de los poros, redu-

ciendo el coeficiente de fricción entre estos y el agua que se desplaza. En este caso $J_w/J_+ = C_w/C_+$ es decir, la relación de agua a iones en el líquido que se desplaza a través de la membrana es igual a la relación de agua a iones en la fase de membrana. Sin embargo, experimentalmente se ha encontrado que $J_w/J_+ < C_w/C_+$ lo cual puede ser debido a que la concentración efectiva de contra-iones es superior a la calculada mediante la capacidad de cambio a causa de la presencia de co-iones.

En el caso de la membrana catiónica débil, a concentraciones de electrólito externo pequeñas, $J_w/J_+ > C_w/C_+$, pero a pesar de esto no se puede asegurar que la velocidad lineal del agua en la membrana sea mayor que la velocidad de los iones sodio hidratados pues hay que tener en cuenta que el equilibrio entre los iones fijos de la membrana y el electrólito externo depende de la ecuación $R-COOH \rightleftharpoons R-COO^- + H^+$ y que la K de ésta es muy pequeña a concentraciones bajas y por consiguiente será también pequeño el número de grupos $R-COO^-$ efectivos. En este caso, la concentración de iones móviles es menor que la que se podría deducir mediante análisis químico. Así pues los valores altos que arroja esta membrana pueden ser debidos a la irregular distribución de cargas en la misma o a la formación de pares iónicos pero es muy difícil de determinar, desde el punto de vista cuantitativo en que grado influyen dichos factores y por consiguiente justificar teóricamente los valores obtenidos.

Para el caso de membranas fuertes, sin embargo se han podido derivar una serie de expresiones que, con mayor o menor exactitud, justifican los valores experimentales, sobre la base de ciertas magnitudes propias de la membrana que se pueden obtener experimentalmente.

Una teoría muy difundida y aceptada, que justifica de forma bastante precisa el comportamiento al flujo electroosmótico para membranas de carga negativa monovalente, es la de Oda y Yawataya (111). Estos autores han realizado un estudio exhaustivo acerca de la distribución de agua en la fase de membrana. Dividen el agua de la membrana en a) agua de hidratación (n) que se mueve acompañando a los iones que emigran, b) agua libre (f) que es arrastrada en la dirección del movimiento del contra-ion pero a menor velocidad y c) agua fija que no experimenta movimiento alguno por estar unida químicamente a los grupos iónicos de la membrana o atrapada en la misma por cualquier mecanismo físico. Para una membrana catiónica, estos conceptos, en combinación con \bar{t}_w se pueden expresar mediante la ecuación

$$\bar{t}_w = (n_+ \bar{t}_+ - n_- \bar{t}_-) + \bar{t}_+ \left[\frac{f}{1+\bar{s}} \right] \left[\frac{\bar{u}_w}{\bar{u}_+} \right] \quad [114]$$

en donde f es el número de moles de agua libre asociados con $(1 + \bar{s})$ moles de electrólito (\bar{s} representa el equivalente de co-iones por equivalente de grupos fijos presentes en la membrana). De acuerdo con esto, $f\bar{t}_+/(1+\bar{s})$ moles de agua, se transfieren con una movilidad \bar{u}_w/\bar{u}_+ por cada \bar{t}_+

moles de cationes que emigran. n_+ y n_- representan el número de moles de agua asociada a los cationes y aniones respectivamente.

Oda y Yawataya (112) obtienen la relación

$$\frac{\bar{t}_+ - \bar{t}_+(\text{ap})}{\bar{t}_-(\text{ap}) + \bar{s}} = \frac{\bar{k}' - k}{\bar{k}'} = \frac{\bar{u}_w}{(1+\bar{s})\bar{u}'_+ + \bar{s}\bar{u}'_-} = \frac{\bar{u}_w}{\bar{u}'_+} \left[\frac{\bar{t}_+}{1+\bar{s}} \right] \quad [115]$$

o lo que es lo mismo

$$\frac{\bar{u}_w}{\bar{u}'_+} = \left[\frac{\bar{t}_+ - \bar{t}_+(\text{ap})}{\bar{t}_-(\text{ap}) + \bar{s}} \right] \left[\frac{1 + \bar{s}}{\bar{t}_+} \right] \quad [115a]$$

De esta forma, y mediante la expresión [115 a] se pueden obtener los valores de las relaciones de movilidades \bar{u}_w/\bar{u}'_+ a diferentes concentraciones de electrólito externo una vez conocidas las magnitudes que figuran en el segundo miembro, obtenibles mediante experimentos independientes. Conocidas estas magnitudes, se puede calcular el valor de \bar{t}_w mediante el uso de la ecuación [114], tomando los valores correspondientes de n_+ y n_- .

Los valores de \bar{t}_w calculados, de esta forma para la membrana catiónica fuerte A-4 a distintas concentraciones de electrólito externo, coinciden de forma satisfactoria con los obtenidos experimentalmente tal como se puede observar en la tabla XXX (columna 4), por lo que se puede decir que los valores experimentales de \bar{t}_w obtenidos para la membrana ca-

tiónica fuerte a base de celulosa modificada, se pueden justificar mediante la ecuación [114] que expresa el flujo electro-osmótico de la membrana en función de parámetros característicos de la misma.

El cálculo se efectuó tomando para n_+ y n_- los valores de 2,0 y 0,9 respectivamente que representan, como hemos indicado, la hidratación de los cationes y aniones móviles Na^+ y Cl^- . Estos mismos valores han sido utilizados previamente por otros autores (111) para el cálculo de los valores de \bar{t}_w de distintos tipos de membranas. Los valores de los números de transporte reales y aparentes de los contra-iones se han obtenido experimentalmente mediante métodos y procedimientos de los que nos ocuparemos más adelante. f y \bar{s} se calcularon a partir de los datos de análisis de la composición de la fase de membrana tal como ya se ha indicado.

La relación de movilidades de disolvente agua y del catión, \bar{u}_w/\bar{u}_+ , se obtuvieron sustituyendo en [115a] los valores experimentales de las magnitudes que aparecen en el segundo miembro, los resultados obtenidos se encuentran en la tabla XXX (columna 5), pudiéndose observar que se mantiene sin grandes variaciones dentro del amplio intervalo de concentraciones que se considera.

El flujo electro-osmótico de agua a través de una membrana, es un parámetro fundamental para la caracterización de las propiedades electroquímicas de ésta y algunas teorías

sobre potenciales expresan estos en función de dicha magnitud. Para poder calcular estos potenciales utilizando los valores de flujo obtenidos experimentalmente es necesario que estos sean representativos y por, ello tener en cuenta todas la magnitudes físicas que en el influyen. Por esta razón se ha estudiado la dependencia de \bar{t}_w con la densidad de corriente problema muy discutido ultimamente y no del todo aclarado.

Algunos autores (71, 113, 114) han indicado la existencia de una relación entre el flujo electro-osmótico y la densidad de corriente en el sentido de que \bar{t}_w disminuye al aumentar ésta, pero la opinión mas generalizada (105, 108, 110, 112, 115) es la de que el flujo electro-osmótico es independiente de la densidad de corriente. Al objeto de estudiar cual es el comportamiento en este sentido de las membranas de celulosa modificada, se han realizado medidas de \bar{t}_w a través de éstas utilizando densidades de corriente distintas cubriendo un amplio intervalo, observándose que en estas membranas el flujo electro-osmótico es independiente de la densidad de corriente tal como se puede apreciar en la figura 29.

T A B L A XXXIII

Dependencia de t_w con la densidad de corriente. Membrana A-4 en equilibrio con una disolución de 1m. de NaCl.

Densidad de corriente mA/cm ²	\bar{t}_w
5,9	6,0
10,6	6,1
23,9	6,0
39,7	6,1
65,8	6,1

Como se puede observar, los valores de \bar{t}_w se mantienen constantes dentro del amplio intervalo de densidades de corriente que se consideran y por tanto no existe razón de peso para afirmar que el flujo electro-osmótico disminuya al aumentar la densidad de corriente.

La disminución del flujo electro-osmótico con la densidad de corriente a que hemos hecho referencia anteriormente (71, 113, 114), puede ser debido a ciertos cambios químicos experimentados por la membrana inducidos por la electrólisis. En la interfaz membrana-disolución, al hacer pasar la co-

rrriente, se producen efectos de polarización, "efecto Bethe-Toropoff" (116), que inducen la disociación de las moléculas de H_2O en H^+ y OH^- , reemplazando los primeros a los contra-iones en el transporte a través de la membrana. Este efecto es tanto mayor cuanto más elevada sea la densidad de corrientes y menor la concentración de la disolución. Aunque Lakshminarayanaiah y Subrahmanyan (113) indican que este efecto se puede eliminar mediante agitación adecuada, especialmente, en la interfaz membrana-disolución, es muy problemático afirmar que dicha agitación sea lo suficientemente eficaz para eliminar el efecto de polarización.

c) Potenciales electro-osmóticos.

Como se ha indicado ya al hablar de los fundamentos teóricos de la teoría TMS y su aplicación a las membranas heterogéneas de celulosa modificada, dicha teoría atribuye el decrecimiento de selectividad de la membrana al aumento de co-iones en la fase membrana, despreciando los efectos electro-osmóticos. Sin embargo la ecuación [96] establece una contribución adicional del transporte electro-osmótico al potencial de membrana dado por

$$-\psi_w = - \frac{RT}{F} \int_1^{\Pi} \frac{t_w}{t_w} d \ln a_w \quad [116]$$

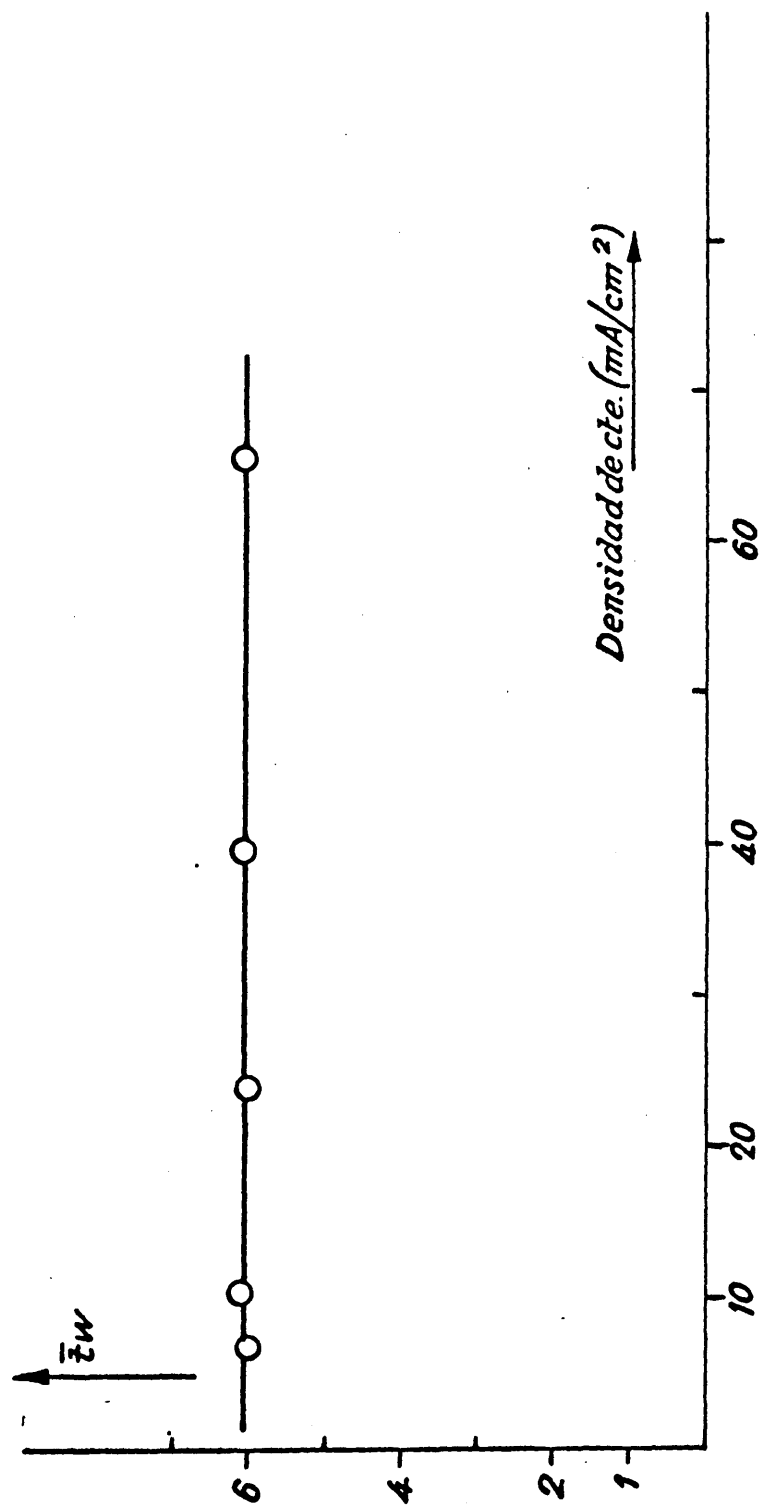


Fig. 29

en la que w se refiere al disolvente, agua en nuestro caso. Para resolver la ecuación [116] es necesario poner $dlna_w$ en función de $dlna_+$ para lo cual acudimos a la relación de Gibbs-Duhem (101) $dlna_w = -0,036m_+ dlna_+$, donde a_+ y m_+ son la actividad y molalidad de la disolución externa respectivamente. Sustituyendo esta expresión en [116] queda finalmente

$$\Psi_w = - \frac{RT}{F} \int_I^{II} \bar{t}_w 0,036m_+ dlna_+ \quad [117]$$

Una vez conocidos los valores de \bar{t}_w en función de la concentración de la disolución externa, se puede efectuar el cálculo de los potenciales electro-osmóticos entre los intervalos de concentración elegidos.

El cálculo de estos potenciales para las membranas de celulosa modificada, se efectuó integrando la ecuación [117] gráficamente utilizando el método de Simpson. El perfil de la curva integral (fig. 30) es análogo para las tres membranas estudiadas y para cada membrana se calculó dicha curva utilizando los valores de \bar{t}_w obtenidos experimentalmente según los métodos y procedimientos ya estudiados.

Como se puede observar a partir de los valores de los potenciales electro-osmóticos que se encuentran en las tablas XXXIV y XXXV, estos son despreciables o muy pequeños para células de concentraciones externas inferiores a 0,1m

T A B L A XXXIV

Potenciales electro-osmóticos de membranas catiónicas fuertes y débiles de celulosa modificada.

Célula	m_{\pm} (molalidad)	a_{\pm} (actividad)	Ψ_w (mV)	
			Membrana A-4	Membrana AA-4
1	0,001162 0,002334	0,001119 0,002215	-0,00	-0,57
2	0,005320 0,01062	0,004925 0,009560	-0,04	-0,71
3	0,05053 0,01014	0,04141 0,07869	-0,36	-2,01
4	0,2546 0,5166	0,1836 0,3513	-1,75	-4,06
5	0,9871 2,096	0,6485 1,408	-6,60	-7,35
6	2,639 6,233	1,834 6,165	-14,91	-15,21

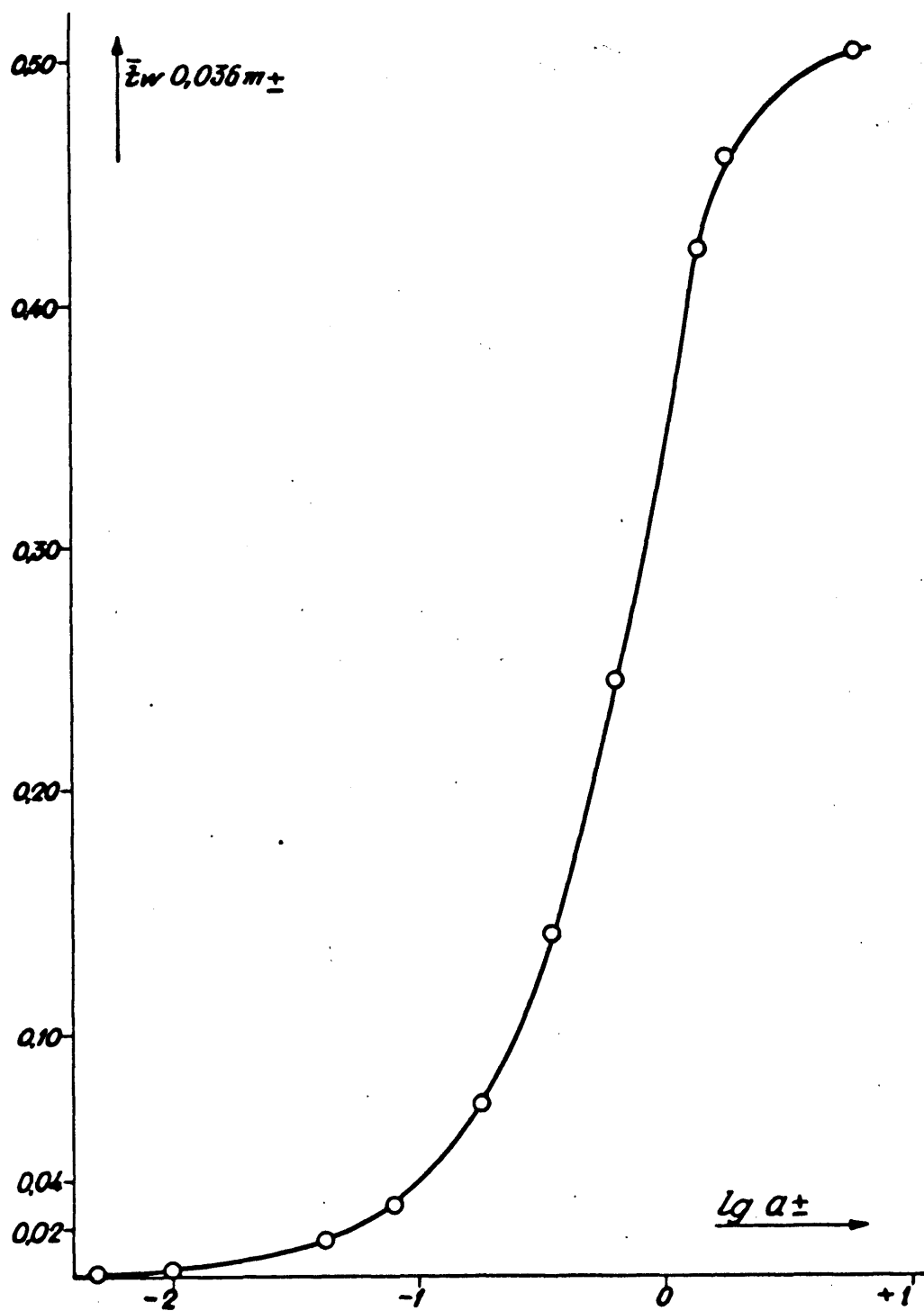


Fig.30 - Curva integral de la ecuación [116] Membrana A-4

T A B L A XXXV

Potenciales electro-osmóticos de la membrana aniónica fuerte B-2 de celulosa modificada.

Célula	m_{\pm} (molalidad)	a_{\pm} (actividad)	ψ_w (mV)
1	0,001294 0,002597	0,001244 0,002460	+0,00
2	0,006090 0,01216	0,005616 0,01091	+0,04
3	0,05203 0,1045	0,04258 0,08099	+0,37
4	0,2497 0,5065	0,1805 0,3434	+1,71
5	1,025 2,180	0,6747 1,473	+6,34
6	2,641 6,237	1,836 6,169	+14,93

en el caso de las membranas catiónica y aniónica fuertes por lo que se puede prescindir de ellos al hacer el cómputo total de las contribuciones al potencial de concentración de membrana. Sin embargo a concentraciones superiores, los valores del potencial de flujo son ya marcadamente elevados y es necesario tomarlos en consideración al calcular los potenciales. Más adelante se estudiará con detalle la influencia cuantitativa de los potenciales de flujo sobre el potencial total.

Los potenciales de flujo de la membrana catiónica débil AA-4 son mayores que los correspondientes de las membranas catiónica y aniónica fuertes a las mismas concentraciones, como era de esperar debido a los valores extraordinariamente elevados de \bar{t}_w a bajas concentraciones debido a causas ya discutidas.

2. Números de transporte de contra-iones

La eficiencia con que una membrana permite el paso a su través de una determinada especie iónica, viene dada por el número de transporte de esta especie a través de la membrana. Como quiera que ésta magnitud disminuye a medida que aumenta la concentración de electrólito externo, se han medido los números de transporte de los contra-iones Na^+ y Cl^- a través de las membranas catiónica fuerte A-4 y anió-

nica fuerte B-2 respectivamente, a distintas concentraciones cubriendo un amplio intervalo dentro del cual se van a utilizar para el cálculo de los potenciales de las membranas anteriormente indicadas aplicando las teorías estudiadas ya en otro capítulo de esta Memoria.

Por otra parte, el conocimiento de los números de transporte de contra-iones a través de las membranas en un amplio intervalo de concentraciones nos permite conocer sus características y ámbito de aplicación.

No se ha realizado la medida de los números de transporte de la membrana catiónica débil AA-4 debido a que su especial configuración física y características electroquímicas no permiten una manipulación adecuada de la misma ni controlar debidamente los procesos que se llevan a cabo por razones que hemos justificado ya en otro lugar.

a) Métodos de medida.

Existen fundamentalmente dos métodos para la determinación del número de transporte (89, 94, 95 y 100), a) el método basado en la medida de la fuerza electromotriz (100) y b) método de Hittorf (51, 100). En ambos las concentraciones de las disoluciones existentes a los lados de la membrana, son distintas aunque en el método de Hittorf, eventualmente, las concentraciones de partida pueden ser las mismas.

Por consiguiente el número de transporte calculado por estos procedimientos no se puede relacionar directamente con una concentración determinada de las existentes a ambos lados de la membrana.

Los potenciales de membrana medidos experimentalmente utilizando concentraciones c' y c'' a cada lado de la membrana, se pueden usar para el cálculo de números de transporte mediante la expresión [54a] (59). En el caso en que se utilicen electrodos de Ag-AgCl, sumergidos en dos disoluciones de cloruros, \bar{t}_+ , se puede calcular mediante la expresión (71, 117)

$$E = 2\bar{t}_{+(ap)} \frac{RT}{F} \ln \frac{a'}{a''} \quad [118]$$

que es idéntica a la [25].

Los números de transporte así obtenidos se denominan "números de transporte aparentes" puesto que en este tipo de medidas no se ha tenido en cuenta el transporte de agua debido al flujo electro-osmótico. Estos números de transporte aparentes, se aproximan mucho a los verdaderos para disoluciones diluídas. Los valores así obtenidos no se pueden relacionar directamente con ninguna de las concentraciones de las disoluciones de electrólitos usadas para la medida de E (112). La práctica corriente es relacionarlos con la concentración media, es decir $c' + c''/2$ de las

dos disoluciones c' y c'' usadas en la medida (71, 117, 118).

Existe otro procedimiento para relacionar $\bar{t}_{+(ap)}$ con una concentración determinada y que se conoce como "método de interpolación" según denominación propia de sus autores Oda y Yawataya (112). Este método consiste en medir E utilizando dos disoluciones c' y c'' en una célula tipo [41]. En una primera medida del potencial de membrana, la disolución (c'') se elige de tal forma que c'' sea menor que c' ; a continuación se realiza una segunda medida en la que c' se mantiene constante y c'' es ahora mayor que c' . Los valores de $\bar{t}_{+(ap)}$ obtenidos a partir de los potenciales medidos, se representan gráficamente frente a c'' . El valor de $\bar{t}_{+(ap)}$ correspondiente a la concentración c' , que se mantuvo constante en las dos medidas, se obtiene por interpolación entre los dos valores anteriormente calculados y representados.

En nuestro trabajo, se han utilizado los potenciales de membrana de las membranas catiónica y aniónica fuertes para el cálculo de sus $\bar{t}_{+(ap)}$, mediante la ecuación [118]. La medida de los potenciales se ha realizado de la forma ya descrita en otro lugar de esta memoria; estos se representaron gráficamente frente a la concentración, referidos a $c' + c''/2$ y de las curvas resultantes se sacaron los valores correspondientes de $\bar{t}_{+(ap)}$ a una concentración deter-

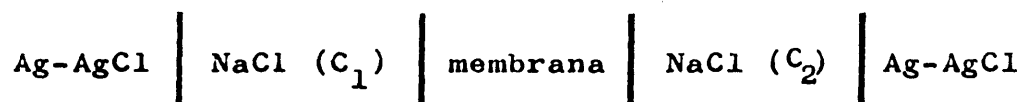
minada.

En el método de Hittorf, se hace pasar una cantidad conocida de electricidad a través de la membrana que separa los dos compartimentos, catódico y anódico, que contienen la misma disolución electrolítica. Por efecto de la corriente eléctrica, los cationes emigran a través de la membrana, pasando al compartimento catódico, y los aniones lo hacen al compartimento anódico. Las variaciones de concentración de las disoluciones se controlan mediante los métodos analíticos usuales. El número de transporte del contra-ion, \bar{t}_+ , viene dado por

$$\bar{t}_+ = (\Delta n / \Delta Q) F \quad [119]$$

donde Δn es el número de moles de electrólito transportado por los ΔQ culombios que pasan a través de la célula, y F es el Faraday.

Los números de transporte de los contra-iones Na^+ y Cl^- para las membranas catiónica A-4 y aniónica B-2 respectivamente, se midieron experimentalmente en una célula tipo



que estaba constituida por dos semicélulas de vidrio en forma de U similar a la utilizada para la medida de los potenciales de membrana y que hemos descrito con detalle al hablar de la medida de éstos (fig. 15). Se disponía de una

serie de células de distinta capacidad; la célula mayor estaba constituida por semicélulas de 300 ml. y fué utilizada para disoluciones de concentraciones $< 0,1m$. Las células de tipo medio, de unos 30 ml. de capacidad cada semicélula, se utilizaron para las concentraciones 0,1-0,5 m; las más pequeñas estaban formadas por un compartimento catódico de unos 12 ml. y un compartimento anódico de aproximadamente 25 ml. Cada una de estas semicélulas iba provista de una barra magnética recubierta de teflón que permitía la agitación de la disolución mediante dos motores magnéticos, situados en la parte inferior de la célula y fuera del termostato a $25 \pm 0,02^{\circ}C$., en el que se sumergía y mantenía la célula a temperatura constante. El soporte de la membrana y ensamblaje de las dos semicélulas era el mismo que el utilizado para otras células y medidas descritas con anterioridad (fig. 15), habiéndose utilizado un soporte para la membrana que dejaba libre una porción de superficie de ésta de 1 cm^2 , en contacto con la disolución.

Antes de realizar el montaje de la membrana entre las dos semicélulas, estas perfectamente limpias y secas, se dejaba acondicionar la membrana durante un cierto tiempo, en la disolución que se iba a medir, secándose después, antes de colocarla en la célula, superficialmente entre dos hojas de papel de filtro. Una vez fijada la membrana en la célula se transfería a cada compartimento de ésta un

peso exactamente conocido de la disolución de NaCl a medir mediante una bureta de pesada. El peso de la disolución era en cada caso, adecuado a la capacidad de la célula y concentración de la misma.

Una vez introducida la disolución en la célula, se colocaban los dos electrodos, y luego se introducía en el termostato hasta que alcanzara con éste la temperatura de equilibrio, una vez logrado lo cual, se cerraba el circuito en el que estaba intercalada y se hacía pasar una cantidad de corriente determinada y previamente calculada. El circuito era similar al montado para la medida del flujo electro-osmótico y que hemos representado en la figura 24.

Después de pasar la cantidad de corriente deseada, el contenido de cada semicélula se pasó a sendos frascos tarados que se pesaron a continuación con la mayor rapidez posible tomando las debidas precauciones para evitar pérdidas de peso por evaporación. A continuación se procedía a la valoración contra AgNO_3 de normalidad perfectamente conocida. El valor de \bar{t}_+ se obtiene, como ya hemos dicho, mediante [119].

Se ha observado que a concentraciones externas inferiores a 0,1m los valores de \bar{t}_+ aumentan al disminuir la densidad de corriente. Cuando se hace pasar gran cantidad de corriente a través de un sistema que tiene la misma disolución de NaCl a ambos lados de la membrana y la concen-

tración de la disolución es muy pequeña, tiene lugar el agotamiento del electrólito en la superficie de la membrana correspondiente al compartimento anódico (efecto Bethe-Toropoff) (116). La velocidad con que los iones Na^+ se mueven a través de la fase de membrana viene controlada por su número de transporte que, en condiciones normales y debido al carácter ion-selectivo de cationes de la membrana, es igual a la unidad. Sin embargo, los cationes entran en la capa de la interfaz disolución-membrana a una velocidad que viene controlada por el número de transporte del ion Na^+ en disolución de NaCl y que es igual a 0,4. Por consiguiente, en la fase membrana, la velocidad de salida o desaparición del contra-ion Na^+ es superior a la velocidad de entrada, por lo que si la densidad de corriente es elevada, este déficit de contra-iones es compensado por iones H_3O^+ producidos por polarización y disociación del H_2O y por tanto el número de transporte, \bar{t}_+ , obtenido disminuye.

Por esta razón, fue necesario utilizar densidades de corriente muy bajas ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) para obtener los números de transporte verdaderos a través de las membranas en contacto con disoluciones muy diluidas, pues sólo así la velocidad de desaparición del ion Na^+ en la fase membrana es igual o inferior a la velocidad de entrada en la interfaz del compartimento anódico. La reproductividad de los resul-

tados fué muy buena.

Además de la densidad de corriente, otro factor que se ha tenido muy presente a la hora de realizar las medidas, ha sido el tiempo de paso de electricidad pues ambos junto con la diferencia de concentraciones, son factores condicionantes a la hora de obtener resultados verdaderos de los números de transporte. Si se emplean densidades de corriente muy elevadas, tienen lugar fenómenos de polarización, tal como hemos indicado anteriormente, por lo que sería deseable emplear densidades de corriente bajas, pero éstas solamente son utilizables en el caso de que produzcan variaciones de concentración fácilmente detectables dentro de un tiempo prudencial ya que si éste es muy grande (densidades de corriente muy pequeñas) el electrólito puede pasar a través de la membrana por un proceso de difusión libre como consecuencia de lo cual los valores de \bar{t}_+ obtenidos, serían inferiores a los verdaderos. Por lo tanto, puesto que una densidad de corriente elevada introduce el error debido a la polarización en la interfaz disolución-membrana a la vez que disminuye el tiempo de la operación y con ello el error debido a la difusión libre, es necesario aceptar una situación de compromiso que permita conjugar ambos fenómenos de forma que, la densidad de corriente y tiempo utilizados en la operación contribuyan a disminuir el error dominante en cada medida de acuerdo con la

concentración de la disolución de que se trate.

En el caso de disoluciones diluídas, de molalidad inferior a 0,1, no existe peligro de difusión ya que a concentraciones tan bajas los co-iones no participan en el proceso de transporte a través de la membrana. Aquí la densidad de corriente empleada debe tomarse teniendo en cuenta tan sólo el error de polarización y esa es la razón de que las medidas se hayan efectuado a bajas densidades de corriente. Sin embargo, cuando se trabaja en el ámbito de concentraciones elevadas superiores a 0,1m, las densidades de corriente utilizadas no pueden ser tan bajas como en el caso de las disoluciones diluídas ya que la magnitud que interfiere el valor verdadero de \bar{t}_+ es solamente la difusión, que se vería extraordinariamente favorecida con los tiempos elevados de duración de la experiencia.

Para eliminar estos errores de difusión en las medidas de las disoluciones concentradas, se ha trabajado con densidades de corriente elevadas, del orden de 20 mA/cm^2 , haciendo pasar corriente durante un tiempo lo más pequeño posible pero suficiente para producir un cambio de concentración apreciable por los métodos de análisis utilizados. Este tiempo de paso de corriente se determinó en experimentos previos antes de cada experiencia y para una concentración determinada teniendo siempre en cuenta que la variación

de concentración no fuera superior al 5%.

b) Números de transporte reales y aparentes.

En las tablas XXXVI y XXXVII se encuentran los valores obtenidos experimentalmente para los números de transporte reales y aparentes de las membranas catiónica fuerte A-4 y aniónica fuerte B-2 mediante los procedimientos anteriormente descritos. Estos valores se representan gráficamente en las figuras 31 y 32 en función de la concentración de electrólito externo. Los perfiles de éstas curvas son similares a los que presentan otras membranas homogéneas y a partir de ellos se puede observar que a concentraciones de electrólito externo bajas, los números de transporte se aproximan a la unidad poniéndose así de manifiesto la elevada selectividad de éstas membranas como era de esperar a la vista de los potenciales de membrana obtenidos (ver tablas XXII y XXIII) muy próximos a los teóricos. A medida que la concentración de electrólito externo aumenta, los números de transporte disminuyen progresivamente como consecuencia del descenso de la selectividad de la membrana por la presencia de co-iones en la fase membrana que toman parte en el proceso de transporte.

Los perfiles de las curvas de los números de transporte aparentes son similares a las de los números de transporte verdaderos pero los valores de $\bar{t}_{+(ap)}$ y $\bar{t}_{-(ap)}$ son inferiores

T A B L A XXXVI

Números de transporte de la membrana catiónica A-4

m_{\pm} (molalidad)	$\bar{t}_{+}^{(ap)}$ ¹⁾	$\bar{t}_{+}^{(ap)}$ ²⁾	$\bar{t}_{+}^{(experimental)}$	\bar{t}_{+} ³⁾
0,001162	0,993	0,967	0,999	1,00
0,002334	0,993	0,967	0,999	1,00
0,005320	0,993	0,964	0,999	1,00
0,01062	0,992	0,963	0,999	1,00
0,05053	0,988	0,952	0,999	1,00
0,1014	0,978	0,945	0,999	0,998
0,2546	0,946	0,929	0,992	0,981
0,5166	0,891	0,854	0,978	0,951
0,9871	0,809	0,771	0,935	0,900
2,096	0,683	0,653	0,889	0,819
2,639	0,652	0,624	0,874	0,791
6,233	0,548	0,580	0,798	0,699

1) Calculados a partir de medidas de potenciales de membrana

2) Calculados a partir de la ecuación [123].

3) Calculados a partir de la ecuación [120].

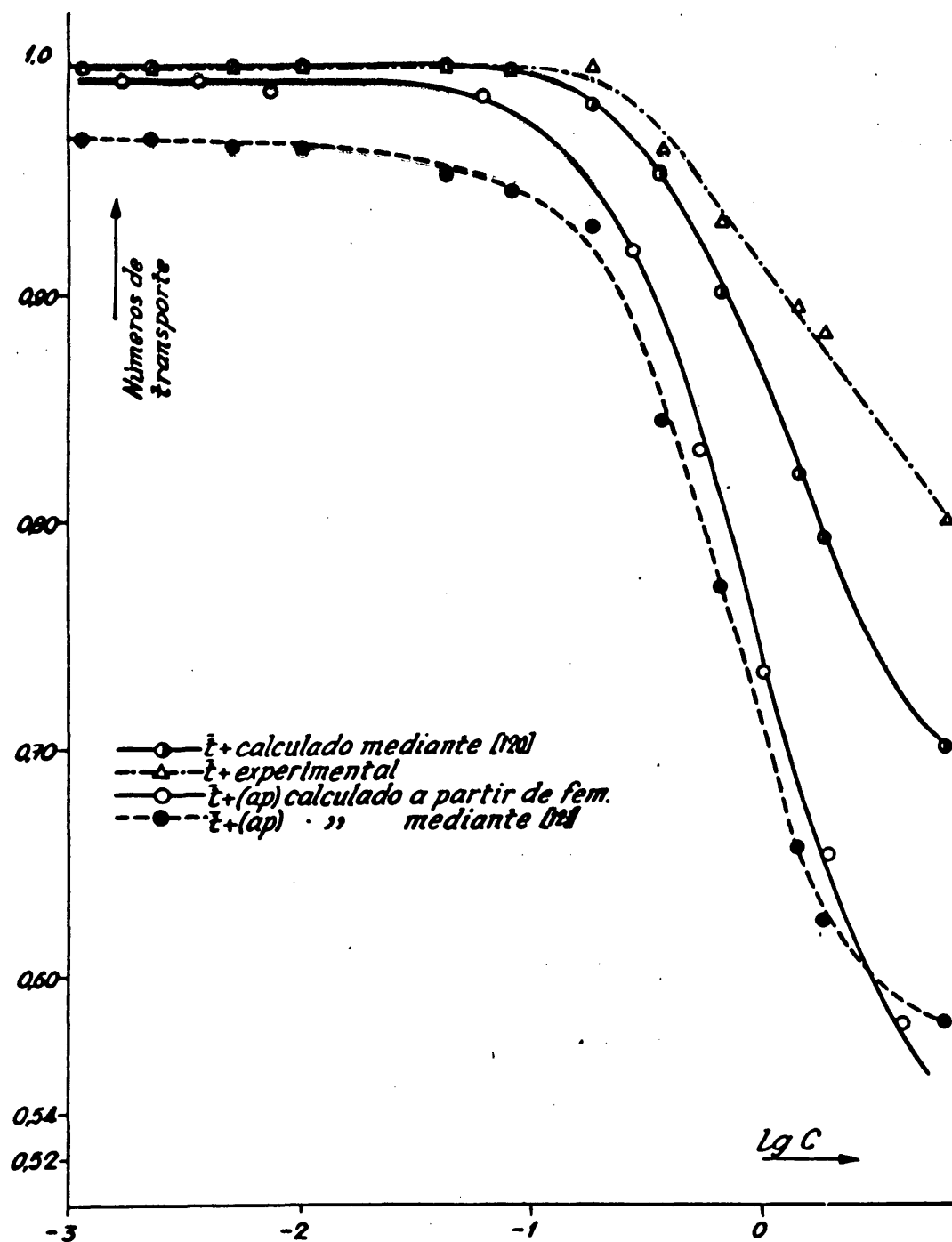


Fig.31-Números de transporte de la membrana A-4 en función de la concentración externa de electrolito

a los correspondientes \bar{t}_+ y \bar{t}_- verdaderos como consecuencia de que en los primeros no se ha tenido en cuenta el flujo electro-osmótico. Al tomar en consideración éste se obtienen una serie de relaciones entre los números de transporte reales y aparentes que pueden ser de gran utilidad práctica para calcular \bar{t}_+ o $\bar{t}_{+(ap)}$ conocido uno de ellos y el flujo electro-osmótico de agua.

Una de las expresiones más utilizadas y quizá más rigurosa es la siguiente

$$\bar{t}_+ = \frac{\bar{t}_w}{\bar{W}_e} (1+\bar{s}) + \bar{t}_{+(ap)} \left[1 - \frac{\bar{t}_w}{\bar{W}_e} \right] \quad [120]$$

que ha sido deducida por Oda y Yawataya (112) y como se ve expresa \bar{t}_+ en función de \bar{t}_w y el agua y sal libre contenidas en la fase de membrana ya que \bar{s} es el número de equivalentes de co-iones por equivalentes de grupos fijos presentes en la membrana y \bar{W}_e el contenido en agua de esta.

De acuerdo con (112) los números de transporte verdaderos y aparentes vienen dados por

$$\bar{t}_+ = \frac{(1+\bar{s})\bar{u}_+}{(1+\bar{s})\bar{u}_+ + \bar{s}\bar{u}_-} \quad [121]$$

$$\bar{t}_{+(ap)} = \frac{(1+\bar{s})\bar{u}_+}{(1+\bar{s})\bar{u}_+ + \bar{s}\bar{u}_-} \quad [122]$$

T A B L A XXXVII

Números de transporte de la membrana aniónica B-2

m_+ (molalidad)	$\bar{t}_{-(ap)}$	\bar{t}_-
0,001249	0,989	0,998
0,002597	0,988	0,998
0,006090	0,986	0,998
0,01216	0,984	0,998
0,05203	0,974	0,998
0,1045	0,962	0,998
0,2497	0,930	0,995
0,5065	0,866	0,981
1,025	0,776	0,950
2,180	0,664	0,894
2,641	0,634	0,883
6,237	0,530	0,753

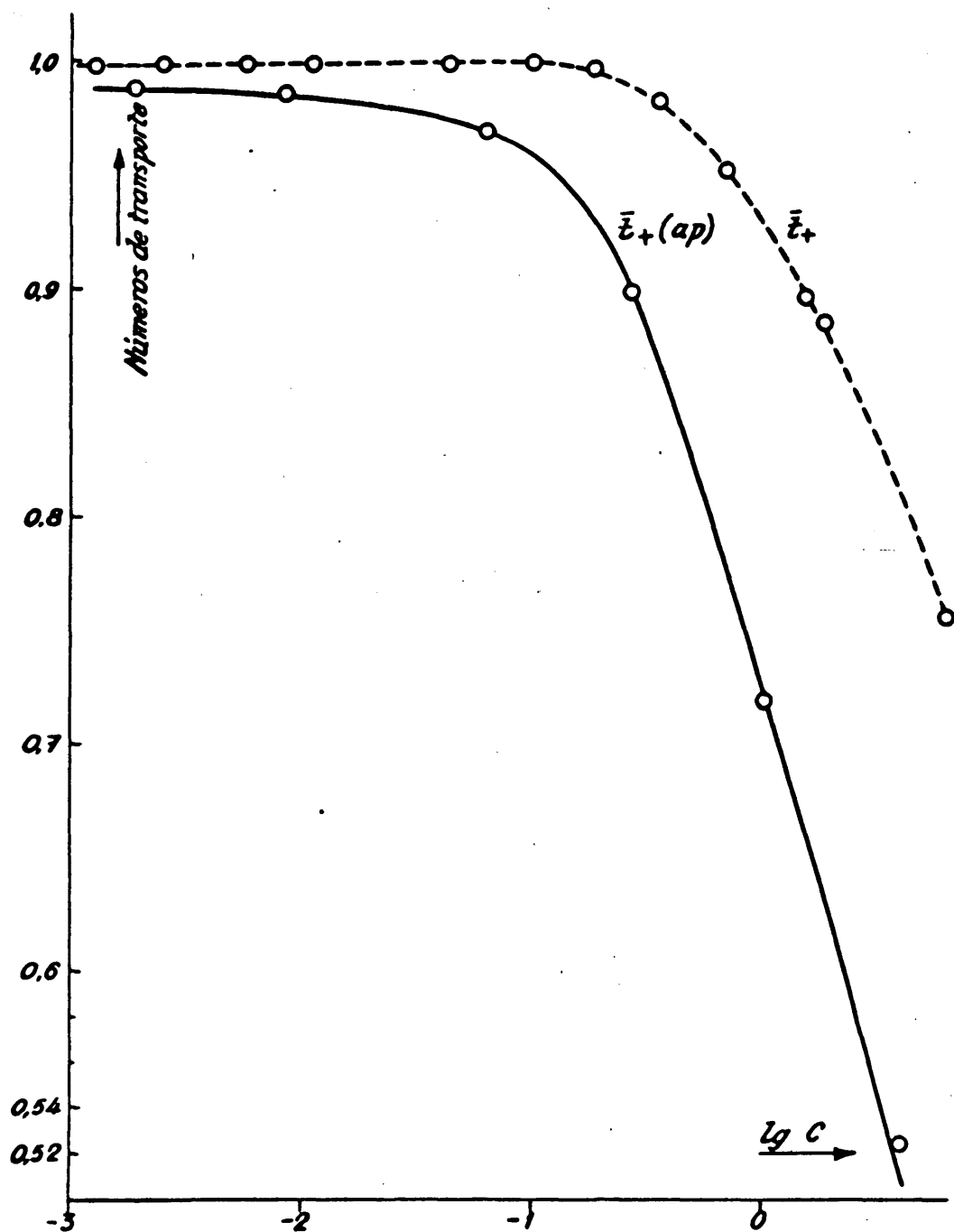


Fig.32 - Números de transporte de la membrana B-2 en función de la concentración externa de electrolito.

A partir de esta última y teniendo en cuenta la relación de movilidades $\bar{u}_+/\bar{u}_- = u_+/u_-$ (los términos barrados se refieren a la fase membrana), se obtiene (119) la siguiente ecuación

$$\bar{t}_{+(ap)} = \frac{t_+(1+\bar{s})}{t_+ + \bar{s}} \quad [123]$$

en donde t_+ es el número de transporte del contra-ion en la disolución.

Las ecuaciones [120] y [123] se han utilizado (117, 119) para el cálculo de los números de transporte de membranas catiónicas homogéneas con objeto de ver hasta que punto estas ecuaciones son apropiadas para el cálculo de los números de transporte de las membranas de celulosa modificada, hemos calculado estas magnitudes mediante aplicación de las ecuaciones anteriores, para la membrana catiónica fuerte A-4.

Para el cálculo de $\bar{t}_{+(ap)}$ a partir de [123] se ha tomado el valor de 0,4 para el t_+ del ion Na^+ en la disolución de electrólito externo y para \bar{s} los valores obtenidos en el análisis de la fase de membrana para la absorción de Donnan, encontrando que los valores así obtenidos coinciden bastante satisfactoriamente, dentro de los límites de error, con los obtenidos a partir de la medida de potenciales tal como se puede observar en la fig. 31.

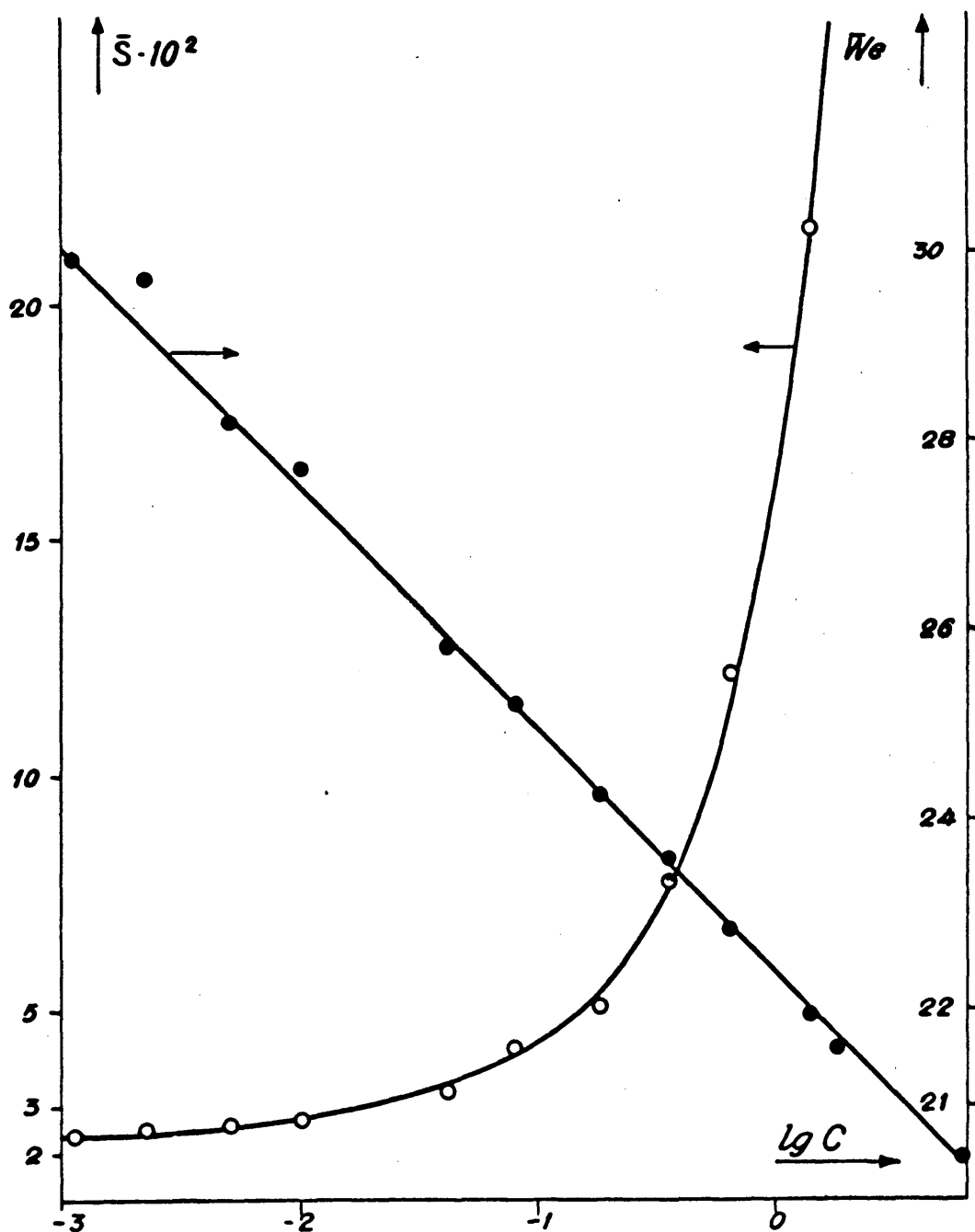


Fig.33 - Parámetros de la \bar{S} y We de la membrana catiónica 4-A en función de la concentración externa.

Esta concordancia es ligeramente menor en el ámbito de las disoluciones concentradas que en el de las diluídas, circunstancia que creemos es debida al mayor error con que vienen afectadas las medidas de \bar{s} . Los valores de \bar{s} , junto con los de \bar{W}_e para la membrana A-4 se representan en la fig. 33 en función de la concentración externa y de ésta han sido tomados como hemos dicho para el cálculo de $\bar{t}_{+(ap)}$. Estos valores \bar{s} y \bar{W}_e se han utilizado también, junto con los correspondientes $\bar{t}_{+(ap)}$ obtenidos a partir de medidas de potenciales, para el cálculo de \bar{t}_+ mediante la ecuación [120] y los números de transporte así calculados se encuentran en la tabla XXXVI.

La concordancia entre los números de transporte experimentales y los obtenidos mediante la ecuación [120] es satisfactoria sobre todo a concentraciones bajas. Cuando la concentración de electrólito externo se hace más elevada, la concordancia no es tan buena pero en el ámbito de éstas concentraciones los fenómenos de difusión son difícilmente controlables y no es de esperar que las ecuaciones deducidas teóricamente se cumplan con la misma rigurosidad que en el intervalo de concentraciones diluídas. Estos resultados son análogos a los obtenidos por otros autores (117, 119) para otros sistemas membrana-disolución por lo que se puede considerar que la ecuación 120 se puede aplicar para el tipo de membranas estudiadas, para el

cálculo de \bar{t}_+ una vez conocidos los valores experimentales de \bar{t}_w o viceversa.

3. Potenciales teóricos y experimentales.

Una vez conocidos los números de transporte de agua y contra-iones en la fase de membrana, en función ambos de la concentración de electrólito externo, estamos en disposición de obtener los potenciales de las membranas celulósicas catiónica y aniónica fuertes mediante la aplicación de las ecuaciones obtenidas a partir de la termodinámica de procesos irreversibles.

El cálculo de los potenciales se efectúa normalmente (69, 71, 83, 120) utilizando la ecuación

$$E = - \frac{2RT}{F} \int_1^2 (\bar{t}_+ - 10^{-3} m_{\pm} \bar{M} \bar{t}_w) d \ln a_{\pm}$$

que, como se ha indicado es un caso particular de la [96]. Comoquiera que dicha ecuación ha sido deducida primeramente por Scatchard (101) basándose en principios de la termodinámica clásica ésta se denomina comúnmente ecuación de Scatchard.

En las tablas XXXVIII y XXXIX se encuentran los valores de los potenciales calculados mediante [101] para las

Fems de la célula Ag-AgCl/NaCl(c')/membrana catiónica A-4/NaCl(c'')/
Ag-AgCl y comprobación de la ecuación [10].

Célula	m_+ (molalidad)	a_+ (actividad)	\bar{t}_+	\bar{t}_w	E_{exp} (mV)	E (mV)	$E - E_{exp.}$ (mV)
1	0,001162 0,002334	0,001119 0,002215	0,999 0,999	8,0 8,0	34,85	35,06	+0,21
2	0,005320 0,01062	0,004925 0,009560	0,999 0,999	8,0 8,0	33,78	34,02	+0,24
3	0,05053 0,1014	0,04141 0,07869	0,999 0,999	8,0 8,0	32,32	32,60	+0,28
4	0,2546 0,5166	0,1836 0,3513	0,992 0,978	7,8 7,5	29,93	31,06	+1,13
5	0,9871 2,096	0,6485 1,408	0,935 0,889	6,9 5,6	26,93	28,60	+1,67
6	2,639 6,233	1,834 6,165	0,874 0,794	4,8 2,2	31,09	33,90	+2,81

Fems de la célula Ag-AgCl/NaCl(c')/membrana aniónica B-2/NaCl(c'')/
Ag-AgCl y comprobación de la ecuación [101].

Célula	m_+ (molalidad)	a_+ (actividad)	\bar{t}_-	\bar{t}_w	E_{exp} (mV)	E (mV)	$E - E_{exp}$ (mV)	1)
1	0,001294 0,002597	0,001244 0,002460	0,998 0,998	8,0 8,0	-34,42	-34,94	0,52	
2	0,006090 0,01216	0,005616 0,01091	0,998 0,998	8,0 8,0	-33,69	-34,00	0,31	
3	0,05203 0,1045	0,04258 0,08099	0,998 0,998	8,0 7,9	-31,75	-32,60	0,85	
4	0,2497 0,5065	0,1805 0,3434	0,995 0,981	7,8 7,5	-28,98	-29,94	0,96	
5	1,025 2,180	0,6747 1,473	0,950 0,894	6,7 4,9	-26,37	-27,64	1,27	
6	2,641 6,237	1,836 6,169	0,883 0,753	4,6 2,3	-27,95	-35,96	8,01	

1) Valores absolutos.

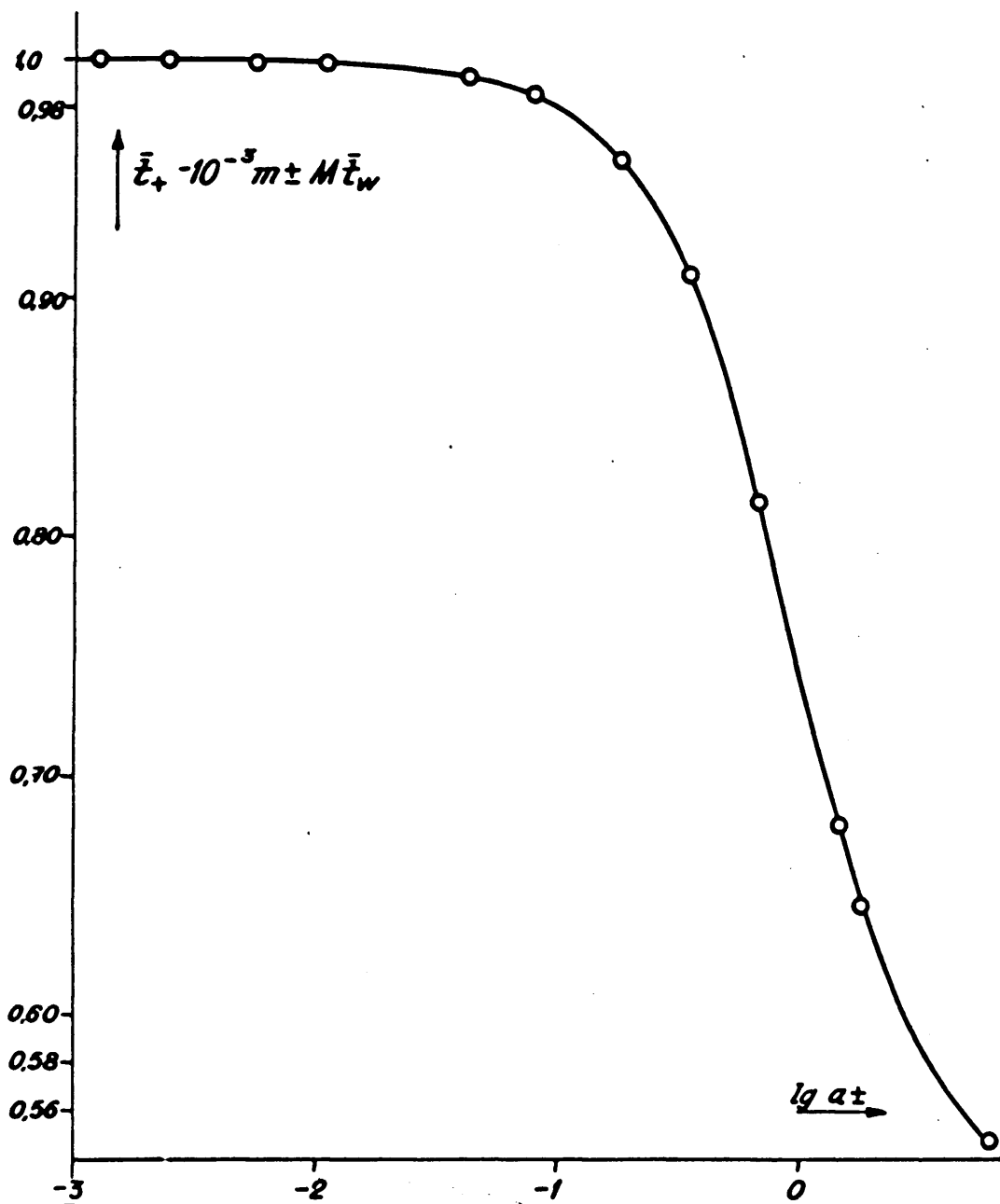


Fig.34 - Curva integral de la ecuación [10]. Membrana B-2

células que contienen las membranas A-4 y B-2 respectivamente, pudiéndose observar que la concordancia entre los valores experimentales y los calculados es bastante buena incluso a concentraciones de disoluciones externas muy elevadas en las que la membrana pierde su carácter selectivo.

El cálculo de los potenciales se efectuó integrando gráficamente la ecuación [101] mediante el método de Simpson. Los valores de las magnitudes \bar{t}_+ y \bar{t}_w correspondientes a las concentraciones de los límites de integración I y II de ésta ecuación, se tomaron de las gráficas que representan estas magnitudes experimentales en función de la concentración. Solamente así estas magnitudes \bar{t}_+ y \bar{t}_w se pueden considerar significativas suponiendo que en su determinación experimental se han evitado los errores de polarización, difusión libre, densidad de corriente, etc. de los que hemos hablado al tratar de la medida de estas magnitudes.

Así pues, a la vista de los potenciales obtenidos, se puede decir que la ecuación [101] es adecuada para el cálculo de las fuerzas electromotrices de las células que contengan las membranas catiónica y aniónica fuertes de celulosa modificada siempre y cuando se conozcan con exactitud los números de transporte a través de dichas membranas en el intervalo de concentraciones que se requiere pues

sólo así serán exactos los valores tomados sobre la curva integral (fig. 34) para los límites de integración elegidos.

La ecuación [101] como ya se ha indicado, es un caso particular de la [96] de la cual difiere en el término

$$S = \frac{RT}{F} (1 - 2\bar{t}_+) \ln a_w$$

dicha diferencia proviene del hecho de que normalmente (69) se considera que el centro de gravedad de las partículas del sistema es prácticamente el del disolvente por lo que en este caso el sumando S de (96) se hace igual a cero; sin embargo cuando se considera $\bar{J}_n \neq 0$, S toma el valor arriba indicado. Hasta que punto es exacto considerar $\bar{J}_n = 0$ y por tanto despreciar el término S se puede poner de manifiesto calculando los valores de dicho sumando y ver si efectivamente se puede despreciar o no pues cuando las disoluciones a ambos lados de la membrana son muy concentradas, el centro de gravedad del sistema no debe de coincidir con el del disolvente.

Utilizando la relación de Gibbs-Duhem correspondiente, para poner a_w en función de a_{\pm} , se han calculado los valores del sumando S a distintas concentraciones para las membranas catiónica fuerte A-4 y aniónica fuerte B-2 a base de celulosa modificada utilizando valores de \bar{t}_+ calculados a

T A B L A XL

Valores del sumando S en función de la concentración externa de electrólito. Membrana catiónica A-4.

molalidad $(m_{+})_I$	molalidad $(m_{+})_{II}$	\bar{t}_{+}	S (mV)
0,002334	0,001162	0,999	0,00
0,01062	0,005320	0,999	0,00
0,1014	0,05053	0,999	0,05
0,5166	0,2546	0,985	0,21
2,096	0,9871	0,912	0,89
6,233	2,639	0,836	3,19

T A B L A XLI

Valores del sumando S en función de la concentración externa de electrólito. Membrana aniónica B-2

molalidad (m_{+}) _I	molalidad (m_{+}) _{II}	\bar{t}_{-}	S (mV)
0,002597	0,001294	0,998	-0,00
0,01216	0,006090	0,998	-0,01
0,1045	0,05293	0,998	-0,04
0,5065	0,2497	0,988	-0,22
2,180	1,025	0,922	-0,95
6,237	2,641	0,818	-2,91

partir de los obtenidos experimentalmente. Los valores obtenidos se encuentran en las tablas XL y XLI pudiéndose observar que tanto para la membrana catiónica fuerte como para la aniónica fuerte, los valores de S a concentraciones diluidas son despreciables y no tienen influencia sobre el potencial total pero su valor es considerable, cuando la concentración de electrólito externo aumenta siendo tanto más elevado cuanto más selectiva es la membrana y cuanto mayor es la relación C_I/C_{II} . Por consiguiente, y a la vista de estos datos es necesario tener en cuenta la contribución de este sumando al potencial total de membrana y por tanto la ecuación 96 se puede considerar como una expresión del potencial de membrana más general y rigurosa que las deducidas por idénticos procedimientos (69, 120) en los que se considera que el centro de gravedad del sistema es el del disolvente.

A la vista de los potenciales de membrana calculados mediante la ecuación de Scatchard, que es equivalente a la deducida mediante termodinámica de procesos irreversibles, se puede observar que ésta justifica con bastante exactitud los valores experimentales incluso a concentraciones elevadas en las que la membrana pierde su carácter selectivo. Este hecho resulta lógico si tenemos en cuenta que en dicha ecuación intervienen los parámetros \bar{t}_w y \bar{t}_+ que disminuyen a medida que aumenta la concentración externa de

T A B L A XLII

Fems experimentales y teóricas a partir de la teoría TMS, e influencia del potencial electro-osmótico. Membrana A-4

Célula	a_+ (actividad)	$E_{exp.}$ (mV)	E_{TMS} (mV)	$E_{TMS} - E_{exp.}$ (mV)	ψ_w (mv)	E' (mV)	$E' - E_{exp.}$ (mV)
1	0,001119 0,002215	34,85	34,96	+0,11	-0,00	34,96	+0,11
2	0,004925 0,009560	33,78	33,72	-0,06	-0,04	33,68	-0,10
3	0,04141 0,07869	32,32	32,45	+0,13	-0,36	32,09	-0,23
4	0,1836 0,3513	29,93	32,55	+2,62	-1,75	30,80	+0,87
5	0,6485 1,408	26,93	34,59	+7,66	-6,60	27,99	+1,06
6	1,834 6,165	31,09	38,21	+7,12	-14,91	23,30	-7,79

T A B L A X L I I I

Fems experimentales y teoricas a partir de la teoría TMS, e influencia del potencial electro-osmótico. Membrana B-2.

Célula	a_+ (actividad)	$E_{exp.}$ (mV)	E_{TMS} (mV)	$E_{TMS}-E_{exp.}$ (mV)	ψ_w (mV)	E' (mV)	$E-E_{exp.}$ (mV)	1)
1	0,001244 0,002460	-34,42	-34,80	0,38	+0,00	-34,42	0,38	
2	0,005616 0,01091	-33,69	-33,80	0,11	+0,04	-33,76	0,07	
3	0,04258 0,08099	-31,75	-32,59	0,84	+0,37	-32,22	0,47	
4	0,1805 0,3434	-28,98	-31,15	2,17	+1,71	-29,44	0,46	
5	0,6747 1,473	-26,37	-33,22	6,85	+6,34	-26,38	0,51	
6	1,836 6,169	-27,95	-35,32	7,37	+14,93	-20,39	7,56	

1) Valores absolutos.

electrólito y por tanto al utilizar estos parámetros se considera ya el descenso de selectividad. En el caso de la teoría TMS, sin embargo el descenso de selectividad de la membrana se atribuye al aumento de la concentración de co-iones en la fase de membrana y se desprecian los efectos electro-osmóticos.

Al aplicar la teoría TMS al cálculo de los potenciales de las membranas de celulosa, se ha indicado ya que ello suponía aceptar una serie de simplificaciones de muy difícil comprobación teórica pero no se tuvo en cuenta la contribución al potencial total del potencial electro-osmótico. A concentraciones de electrólito externo bajas, los potenciales calculados de acuerdo con la teoría TMS coinciden bastante bien con los obtenidos experimentalmente pero a medida que la concentración aumenta las diferencias entre los potenciales calculados y los experimentales se hacen cada vez mayores siendo precisamente también a concentraciones altas, cuando más elevado es el valor del flujo electro-osmótico. Como este factor contribuye a disminuir el potencial total de membrana es posible que sea el responsable de que la teoría TMS no se cumpla a concentraciones elevadas.

Al estudiar los potenciales electro-osmóticos de las membranas de celulosa modificada, se ha visto que para la catiónica y aniónica fuertes, dichos potenciales son muy pequeños a concentraciones bajas pero aumentan luego considerablemente a medida que lo hace también la concentración

de electrólito externo. Estos potenciales , se sumaron a los potenciales obtenidos mediante la teoría TMS (E_{TMS}) y los potenciales E' resultantes (ver tablas XLII y XLIII) se compararon con los potenciales experimentales observándose que de esta forma se mejora mucho la concordancia entre estos últimos y los obtenidos mediante la teoría TMS, incluso a concentraciones elevadas exceptuando la célula 6, tanto para la membrana catiónica como aniónica, pero a estas concentraciones tan elevadas pueden tener lugar fenómenos de difusión difícilmente controlables. Por consiguiente, al igual que en las membranas de cambio iónico de carácter homogéneo, en las membranas de celulosa modificada es necesario tener en cuenta la contribución al potencial total del potencial de flujo electro-osmótico.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Como resumen de los trabajos desarrollados, descritos en la presente Memoria podemos establecer lo siguiente:

- 1) Se ha llevado a cabo la síntesis de copolímeros de injerto de celulosa con polímeros acrílicos hidrófilicos, con el fin de obtener pastas de papel a base de celulosa modificada, y preparar posteriormente, láminas con estos nuevos materiales. Las pastas de papel obtenidas por injerto de sustancias de naturaleza distinta a la cadena celulósica representan materiales de naturaleza química diferente a la celulosa original.
- 2) Las reacciones de injerto se han realizado utilizando como iniciador el sistema redox $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$, habiéndose llevado a cabo con las mezclas de monómeros acrilato de metilo/acrilamida y acrilonitrilo/acrilamida, a distintas relaciones monoméricas.
- 3) El estudio sistemático de las variables que intervienen en las reacciones de copolimerización que hemos efectuado, nos ha permitido establecer previamente las condiciones adecuadas para obtener pastas modificadas con un porcentaje de injerto determinado. De esta forma, hemos obtenido pastas injertadas con diferentes porcentajes de injerto, con obje-

to de estudiar posteriormente la influencia que dicha magnitud tiene sobre las características mecánicas del papel.

- 4) Las láminas de papel preparadas a base de celulosa injertada con acrilato de metilo/acrilamida poseen grupos amida "anclados" en la matriz celulósica, susceptibles de experimentar reacciones de entrecruzamiento con agentes adecuados, habiéndose comprobado que el entrecruzamiento de éstas láminas con toluen-diisocianato mejora sustancialmente las propiedades mecánicas y estabilidad dimensional de la hoja celulósica.
- 5) El método de obtención de copolímeros de injerto de celulosa con monómeros acrílicos utilizando el sistema redox $Ce(IV)/Ce(III)$ como iniciador, se ha adaptado para la obtención de superficies modificadas por injerto directo sobre lámina de papel ya formado. Se han medido las características mecánicas de las láminas injertadas con diferentes monómeros (acrilato de metilo/acrilamida, acrilonitrilo, acrilato de metilo) y distintos porcentajes de injerto, observándose que a medida que ésta magnitud aumenta, mejoran también las propiedades mecánicas.
- 6) Mediante la elección de láminas de papel y monómeros adecuados, se ha llevado a cabo la introducción de grupos iónicos sobre láminas de papel, obteniéndose membranas de

cambio iónico de tipo catiónico y aniónico fuerte de excelentes propiedades electroquímicas. También se han obtenido membranas catiónicas de carácter débil mediante acetilación de celulosa injertada con monómeros acrílicos.

- 7) Se ha realizado el estudio de la resistencia de láminas injertadas con polímeros acrílicos al ataque de microorganismos de carácter fuertemente celulolítico, observándose que la presencia de dichos polímeros en la matriz celulósica inhibe el crecimiento de los microorganismos, preservando por consiguiente a la celulosa del ataque de éstos.
- 8) Se han estudiado de forma amplia y detallada las propiedades electroquímicas de las membranas de cambio iónico obtenidas por injerto sobre lámina de papel, poniéndose de manifiesto que dichas membranas son excelentes cambiadores de iones específicos.
- 9) Los potenciales de membrana obtenidos experimentalmente se aproximan mucho a los teóricos cuando la membrana está en contacto con disoluciones diluídas de electrólitos, desviándose sin embargo de los valores máximos a concentraciones elevadas, en las que la selectividad iónica de la membrana disminuye.

- 10) Mediante la aplicación de las ecuaciones de equilibrio de Donnan para membranas cargadas eléctricamente se ha determinado la composición iónica, de la "fase de membrana" de las membranas celulósicas y se han calculado los coeficientes de actividad del electrólito en el interior de dichas membranas.
- 11) Se ha determinado experimentalmente el flujo electro-osmótico de agua a través de las membranas, poniéndose de manifiesto los valores bajos de esta magnitud, como corresponde a membranas de carácter fuertemente selectivo. Los valores experimentales obtenidos coinciden satisfactoriamente con los calculados teóricamente, mediante aplicación de la teoría deducida para membranas de carácter homogéneo, poniéndose así de manifiesto la idoneidad de estas membranas como sistemas de cambio iónico.
- 12) La elevada selectividad de las membranas de cambio iónico estudiadas se ha puesto de manifiesto mediante los valores de los números de transporte de contra-iones obtenidos experimentalmente. La determinación de éstas magnitudes se ha llevado a cabo teniendo en cuenta los diferentes parámetros electroquímicos de que dependen.
- 13) Los potenciales de membrana obtenidos experimentalmente se han comparado con los calculados numéricamente mediante las teorías sobre potenciales de Teorell, Meyer y

Sievers, y termodinámica de procesos irreversibles. De esta forma, también se ha sometido a examen la rigurosidad de dichas teorías, comprobándose que se pueden aplicar a las membranas de celulosa modificada y que éstas se comportan adecuadamente con relación a los esquemas teóricos propuestos para explicar el comportamiento de las membranas de cambio iónico de carácter homogéneo.

- 14) Finalmente, se ha obtenido una expresión para el potencial de membrana, usando los principios de la termodinámica de procesos irreversibles, teniendo en cuenta que el flujo de agua a través de la membrana no es igual a cero. Esta expresión se diferencia en el término $(RT/F)(2\bar{t}_+ - 1) \ln a_n$ de la obtenida previamente por el mismo procedimiento por otros autores. El cálculo de éste término, efectuado a partir de los datos experimentales de los números de transporte de agua y contra-iones, en un amplio intervalo de concentraciones, ha puesto de manifiesto que es despreciable a concentraciones bajas de electrólito externo, pero contribuye significativamente al potencial de membrana en las células con disoluciones concentradas.

Como consecuencia de los trabajos descritos en ésta Memoria, cuyo resumen ha sido expuesto en lo que antecede, podemos establecer las siguientes conclusiones:

- 1) Los resultados obtenidos en las síntesis por copolimerización de injerto en celulosa con monómeros acrílicos, demuestran la posibilidad de obtención de nuevos materiales celulósicos laminares de excelentes características mecánicas, estabilidad dimensional, resistencia a los microorganismos y agentes químicos, con posibilidades de aplicación en campos donde las superficies celulósicas clásicas no son apropiadas.
- 2) Las propiedades electroquímicas obtenidas de las membranas celulósicas que contienen grupos iónicos, según se ha descrito demuestran que estos materiales son polielectrólitos laminares de excelente calidad para ser utilizados en procesos de separación iónica, como electrodiálisis, y cambio iónico general.
- 3) El análisis teórico realizado sobre el comportamiento electroquímico de éstas membranas con selectividad iónica representa una confirmación de las teorías previamente establecidas sobre fenómenos de transporte a través de membranas cambiadoras de ion y, por otro lado, se ha modificado y generalizado el estudio de potenciales basado en termodinámica de procesos irreversibles.
- 4) Las investigaciones descritas en la presente Memoria representan una contribución que marca un nuevo camino en la revalorización y aprovechamiento de los materiales

celulósicos, en relación con los polímeros sintéticos, así como para las investigaciones sobre membranas polielectrolíticas y procesos de separación iónica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) C.R. Pottenger y D.C. Johnson, J. Pol. Sci. 8, 301 (1970)
- (2) R. Houtz y H.J. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 55, 1609 (1953)
- (3) P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 59, 241 (1937)
- (4) T. Mayo, J. Am. Chem. Soc. 65, 2324 (1943)
- (5) E. Riande, Rev. Plást. Mod. 3, 147 (1968)
- (6) F. Haber y J. Weiss, Proc. Roy. Soc. 147, 332 (1934)
- (7) T.R.E. Kressman y F.L. Tye, Trans. Faraday Soc. 55,
1441 (1959)
- (8) D.J. Lewis y F.L. Tye, J. Appl. Chem. 9, 279 (1959)
- (9) G. Mino y S. Kaizerman, J. Pol. Sci. 31, 242 (1958)
- (10) G.M. Guzmán, An. Real Soc. Esp. B-58, 193 (1962)
- (11) R.F. Schwenker y E. Pacsu, Tappi 46, 665 (1963)
- (12) Z.A. Rogovin y U. Zhun-Zhui, Vysok. Soed. 1, 1630 (1963)
- (13) G.M. Guzmán, Invest. y Téc. del Papel 45, 1 (1964)
- (14) E. Ott "Cellulose and Cellulose derivatives" part. III,
Inters., New York (1955)
- (15) A. Salas Viú, Invest. y Téc. del Papel 101, 11 (1967)
- (16) Berl-Lunge-D'ans, "Métodos de Análisis Químico Industrial", Ed. Labor, Barcelona (1950)
- (17) DIN/DVM 3411
- (18) E.T. Teese, "Advances in Enzymic Hydrolysis of Cellulose", Pergamon Press, London (1963)

- (19) L.E. Wise, "Wood Chemistry", Reinh. Pub. C., New York (1946)
- (20) H.J. Rehm, "Industrielle Mikrobiologie", Spring, V. Berlin (1967)
- (21) J.N. Turner, "The Microbiology of Fabricated Materials", J. and A. Churchill Ltd., London (1967)
- (22) T. Teorell, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 33, 282 (1935)
- (23) O. Wälchli, Mat. und Org. 81, 1 (1965)
- (24) ASTM, D 2020-62T
- (25) G.M. Guzmán y E. Riande, J. Polymer Sci C22, 887 (1969)
- (26) P.E. Wrist, Tappi 49, 287 (1966)
- (27) H.L. Hintz y D.C. Johnson, J. Org. Chem. 32, 556 (1967)
- (28) P. Läger, Angew. Chem. 81, 56 (1969)
- (29) R. Schlögl, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 71, 755 (1967)
- (30) F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York, (1962)
- (31) H.G. Elias, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 28, 303 (1961)
- (32) A.J. Staverman, Rec. Trav. Chim. 70, 344 (1951)
- (33) A.J. Staverman, Tec. Trav. Chim. 71, 623 (1952)
- (34) N. Lakshminarayanaiah, Chem. Rev. 65, 548 (1965)
- (35) R. Wilson, ed., "Demineralization by Electrodialysis", Butterworths, London (1960)
- (36) Discussions Faraday Soc. 21, (1956)
- (37) Ann. N.Y. Acad. Sci. 137, (1966)
- (38) Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 71, (1967)

- (39) F. Bergsma y C.A. Kruissink, Fortsch. Hochpolymer Forsch. 2, 307 (1961)
- (40) P.H. Carnell y H.G. Cassidy, J. Polymer Sci. 55, 233 (1961)
- (41) R. Schlögl, Fortschr. Physik. Chem. 2, (1964)
- (42) G. M. Guzmán y E. Riande, An. R. Soc. Esp. B65, 475 (1969)
- (43) E. Riande y G.M. Guzmán, A. R. Soc. Esp. B65, 483 (1969)
- (44) C.W. Carr y K. Sollner, J. Gen. Physiol. 28, 119 (1944)
- (45) H.P. Gregor y K. Sollner, J. Phys. Chem. 50, 53 (1946)
- (46) M.H. Gottlieb, R. Neihof y K. Sollner, J. Phys. Chem. 61, 154 (1957)
- (47) W.F. Graydon y R.J. Stewart, J. Phys. Chem. 59, 86 (1955)
- (48) H.P. Gregor y D.M. Wetstone, J. Phys. Chem. 61, 147 (1957)
- (49) M.R.J. Wylie y H.W. Patnode, J. Phys. Chem. 54, 204 (1950)
- (50) M.R.J. Wylie y S.L. Kanaan, J. Phys. Chem. 58, 73 (1954)
- (51) T.R.E. Kressman y J.A. Kitchener, J. Am. Chem. Soc. 71, 1190 (1949)
- (52) T.R.E. Kressman, Nature 165, 568 (1950)
- (53) W. Juda y W.A. McRae, J. Am. Chem. Soc. 72, 1044 (1950)
- (54) W.K.W. Chen, R.B. Mesrobian, D.S. Ballentine, D.S. Metz, y A. Glines, J. Polymer Sci. 23, 903 (1957)
- (55) J.T. Clarke, U.S. Pats. 2.730.768 y 2.800.445
- (56) N.P. Suryanarayana y N. Krishnaswamy, J. Polymer Sci. B1, 491 (1963)

- (57) T.M. Ellison y H.G. Spencer, J. Polymer Sci. B1, 707 (1963)
- (58) S.B. Tuwiner, "Diffusion and Membrane Technologie" Reinhold, New York, 1962
- (59) N. Lakshminarayanaiah, "Transport Phenomena in Membranes", Academic Press, New York, London, (1969)
- (60) Y. Avny y A. Zilkha, J. Appl. Polymer Sci. 9, 3503 (1965)
- (61) B.A. Cooke, T.D. Morgan, H. Schweigart y S.G. Weichers, en "Demineralization by Electrodialysis", J.R. Wilson ed., Butterworth, London 1960
- (62) G.N. Richards y E.F.T. White, J. Polymer Sci. C4, 1251 (1964)
- (63) E. Riande, A. Ma. Mateos y G.M. Guzmán, Eur. Polymer J. 6, 437 (1970)
- (64) E. Riande, A. Ma. Mateos y G.M. Guzmán, Eur. Polymer J. 6, 1247 (1970)
- (65) K.H. Meyer y J.F. Sievers, Helv. Chim. Acta 19, 649, 665, 987 (1936)
- (66) K. Sollner, J. Macromol. Sci-Chem. A3, 1 (1969)
- (67) R.M. Wheaton y W.C. Bauman, N.Y. Acad. Sci. 57, 159 (1954)
- (68) G.J. Hills "Reference Electrodes", Academic Press, New York, 1961
- (69) G.J. Hills, P.W.M. Jacobs y N. Lakshminarayanaiah, Proc. Roy. Soc. A262, 246 (1961)

- (70) T. Teorell, Z. Elektrochem. 55, 460 (1951)
- (71) N. Lakshminarayanaiah y V. Subrahmanyam, J. Polymer Sci. A2, 4491 (1964)
- (72) G.E. Boyd y K. Bunzl, J. Am. Chem. Soc. 89, 1776 (1967)
- (73) J.S. Mackie y P. Meares, Proc. Roy. Soc. A232, 485 (1955)
- (74) K.S. Spiegler, J. Electrochem. Soc. 100, 303C (1953)
- (75) F. Bermejo, "Química Analítica Cuantitativa", Imp. Sem. Conc., Santiago de Compostela, 1958
- (76) B.E. Conway, "Electrochemical Data", Elsevier Publ. Co., New York, 1952
- (77) N. Lakshminarayanaiah, J. Polymer Sci. A1, 139 (1963)
- (78) H.P. Gregor y M.H. Gottlieb, J. Am. Chem. Soc. 75, 3539 (1953)
- (79) C.W. Davies y G.D. Yeoman, Trans. Faraday Soc. 49, 968 (1953)
- (80) K.A. Kraus y H.P. Moore, J. Am. Chem. Soc. 75, 1457 (1953)
- (81) F. Nelson y K.A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. 80, 4154 (1958)
- (82) J. Danon, J. Phys. Chem. 65, 2039 (1961).
- (83) G.J. Hills, P.W.M. Jacobs y N. Lakshminarayanaiah, Proc. Roy. Soc. A262, 257 (1961)
- (84) M.G.T. Shone, Trans. Faraday Soc. 58, 805 (1962)
- (85) D.H. Freeman, V.C. Patel y T.M. Buchanan, J. Phys. 69, 1477 (1965)
- (86) K.A. Krauss y F. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 76, 984 (1954)
- (87) R.L. Gustafson, J. Phys. Chem. 67, 2549 (1963); 70, 957 (1966)

- (88) Schofield, Nature 160, 408 (1947)
- (89) Lazare, L.B.R. Sunheim y H.P. Gregor, J. Phys. Chem. 60, 641 (1956)
- (90) A.S. Brown, J. Am. Chem. Soc. 56, 646 (1934)
- (91) Juda, Rosenberg, Marinsky y Kasper, J. Am. Chem. Soc. 74, 3736 (1952)
- (92) Clarke, Marinsky, Juda, Rosenberg y Alexander, J. Phys. Chem. 56, 100 (1952)
- (93) K. Sollner, J. Phys. Chem. 49, 171 (1945)
- (94) H.P. Gregor y otros, J. Phys. Chem. 61, 141 (1957)
- (95) G.J. Hills, J.A. Kitchener y P.J. Ovenden, Trans. Faraday Soc. 51, 719 (1955)
- (96) A.G. Winger, G.W. Bodamer y R. Kunin, J. Electrochem. Soc. 100, 178 (1953)
- (97) D.C. Mikulecky y S.R. Caplan, J. Phys. Chem. 70, 3049 (1966)
- (98) S.R. de Groot, "Thermodynamics of irreversible processes", North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1951
- (99) Y. Kobatake, N. Takeguchi, Y. Toyoshima y H. Fujita, J. Phys. Chem. 69, 3981 (1965)
- (100) W.F. Graydon y R.J. Stewart, J. Phys. Chem. 59, 86 (1955)
- (101) G. Scatchard, J. Am. Chem. Soc. 75, 2883 (1953)
- (102) G. Schmid, Z. Elektrochem. 54, 424 (1950)
- (103) N. Bjerrum y E. Manegold, Kolloid-Z. 43, 5 (1927)
- (104) K.S. Spiegler, Trans. Faraday Soc. 54, 1408 (1958)

- (105) D. Mackay y P. Meares, Trans. Faraday Soc. 55, 1221
(1959)
- (106) Y. Oda y T. Yawataya, Bull. Chem. Soc. Japan 28, 263
(1955)
- (107) T.R.E. Kressman, P.A. Stanbridge y F. L. Tye, Trans.
Faraday Soc. 59, 2129 (1963)
- (108) W.J. Hardy, P. Meares, A.H. Sutton y J.F. Thain, J.
Colloid. Sci. 29, 116 (1969)
- (109) N. Lakshminarayanaiah, J. Phys. Chem. 74, 2385 (1970)
- (110) J.H.B. George, R.A. Horne, C.R. Schlaikjer, J. Electro-
chem. Soc. 117, 892 (1970)
- (111) Y. Oda y T. Yawataya, Bull. Chem. Soc. Japan 30, 213
(1957)
- (112) Y. Oda y T. Yawataya, Bull. Chem. Soc. Japan 29, 673
(1956)
- (113) N. Lakshminarayanaiah y V. Subrahmanyam, J. Phys. Chem.
72, 1253 (1968)
- (114) A.S. Tombalakian, H.J. Barton y W.F. Graydon, J. Phys.
Chem. 66, 1006 (1962)
- (115) W.C. Carr, R. McClintock y K. Sollner, J. Electrochem.
Soc. 109, 251 (1962)
- (116) A. Bethe y T. Toropoff, Z. Physik. Chem. 88, 686 (1914);
89, 597 (1915)
- (117) N. Lakshminarayanaiah, J. Phys. Chem. 73, 97 (1969)
- (118) D.K. Hale y D.J. McCauley, Trans. Faraday Soc. 57,
135 (1961)

(119) R. Arnold y D.A. Swift, Aust. J. Chem. 20, 2575 (1967)

(120) J.W. Lorimer, E.I. Boterenbrood y J.J. Hermans, Discuss. Faraday Soc. 21, 141 (1956).